

DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CVIII.I. *Ueber das Verhältniss der Quercontraction zur Längendilatation bei Stäben von federhartem Stahl; von G. Kirchhoff.*

Wenn ein homogener cylindrischer Stab, dessen Elastizität in verschiedenen Richtungen dieselbe ist, in der Richtung seiner Länge durch einen Zug ausgedehnt wird, so erleiden seine Querdimensionen eine Contraction. Nach theoretischen Betrachtungen von Poisson sollte das Verhältniss der Quercontraction zur Längendilatation immer $\frac{1}{4}$ seyn, Wertheim schloß aus seinen Versuchen, dass das selbe $\frac{1}{4}$ ist; nach einer mehrfach ausgesprochenen Ansicht hat es weder den einen noch den anderen Werth und ist verschieden bei verschiedenen Substanzen. Bei den meisten Körpern, bei denen man eine gleiche Elastizität in verschiedenen Richtungen annehmen kann, stellt sich der experimentellen Bestimmung dieses Verhältnisses der Umstand hindernd in den Weg, dass bei ihnen, auch bei sehr kleinen Formänderungen, bleibende Dehnung und elastische Nachwirkung in erheblichem Grade sich zeigen. Es ist dieses der Fall bei ausgeglühten Metalldrähten und Glasstäben. Bei hart gezogenen Metalldrähten ist eine bleibende Dehnung und eine elastische Nachwirkung viel weniger bemerklich; aber bei ihnen ist sicher die Elastizität in verschiedenen Richtungen verschieden. Bei gehärteten Stahlstäben dagegen kann man wohl mit Wahrscheinlichkeit eine Gleichheit der Elastizität in verschiedenen Richtungen voraussetzen; und da diese überdiess mehr noch als hart gezogene Drähte einem idealen elastischen Körper ähnlich sind, so erscheinen sie vorzugsweise geeignet zu Versuchen über den Werth jenes

Verhältnisses. Ich habe an mehreren runden Stäben von federhartem Stahl, von etwa 2,85^{mm} Durchmesser und ungefähr 300^{mm} Länge, solche Versuche ausgeführt und will diese hier beschreiben.

Es stelle in Fig. 1, Taf. I $A^o A'$ einen elastischen Stab vor, der in A^o horizontal befestigt ist; in A' sey ein horizontaler Arm $A' B'$ senkrecht auf der Längsrichtung des Stabes an demselben angebracht. Wird in B' ein Gewicht P angehängt, so bewirkt dieses gleichzeitig eine Biegung und eine Torsion. An dem freien Ende des Stabes sey ein Spiegel C' so befestigt, dass seine Fläche nahe horizontal ist; gegen den Spiegel sey von oben her ein Fernrohr gerichtet, und eine Scale, die aus zwei Systemen senkrecht sich schneidender, gleich weit von einander abstehender Linien besteht, sey horizontal so angebracht, dass ihr Spiegelbild im Fernrohr erscheint. An dieser Scale lässt sich dann gleichzeitig die Biegung und die Torsion beobachten. Angenommen, dass der Querschnitt des Stabes ein Kreis ist, so kann man aus dem Radius desselben, dem Gewicht P , der Länge $A^o A'$ und der beobachteten Biegung den Elasticitätscoefficienten, aus dem Radius, dem Gewichte P , den Längen $A^o A'$, $A' B'$ und der beobachteten Torsion den Torsionscoefficienten berechnen; aus dem Verhältnis dieser beiden Coefficienten findet man dann leicht, unter der Voraussetzung der Gleichheit der Elasticität in verschiedenen Richtungen, das gesuchte Verhältnis der Quercontraction zur Längendilatation. Bei der Bestimmung dieses Verhältnisses ist die Kenntnis des Radius des Stabes unnötig, da dieser in gleicher Weise in den Ausdrücken des Elasticitätscoefficienten und des Torsionscoefficienten vorkommt.

Die Stäbe, welche ich den Versuchen unterworfen habe, sind Stücke von gezogenen Drähten; man kann daher bei ihnen nicht mit Sicherheit voraussetzen, dass ihr Querschnitt ein Kreis ist; man wird aber ohne merklichen Fehler annehmen dürfen, dass der Querschnitt eine Ellipse ist, bei der das Quadrat der Excentricität vernachlässigt werden kann. Bei dieser Annahme kann man sehr leicht den Ein-

fluss der Abweichung des Querschnittes von der Kreisform eliminiren. Man hat nur nöthig, den Stab um seine Axe um 90° zu drehen, den Arm $A'B'$ wieder horizontal in A' zu befestigen und zum zweiten Male die Formänderung zu beobachten, die der Stab erleidet, wenn das Gewicht P in B' aufgehängt wird. Die Torsion muss dann eben so gross, als bei der ersten Lage des Stabes, gefunden werden, die Biegung im Allgemeinen aber anders; die Torsion bei der einen oder der anderen Lage und das arithmetische Mittel aus den beiden Biegungen sind so gross, wie die Torsion und die Biegung seyn würden, wenn der Querschnitt des Stabes ein Kreis wäre, dessen Radius das Mittel aus den beiden Halbaxen des elliptischen Querschnitts ist.

Der Arm $A'B'$ lässt sich nicht leicht mit Genauigkeit senkrecht zur Stabaxe machen; eine geringe Schiefe desselben hat auf die Torsion nicht Einfluss, wohl aber auf die Biegung. Diesen Einfluss habe ich auf folgende Weise unschädlich gemacht. Der Arm $A'B'$ ist die Hälfte eines Querstabes $B'D'$; nachdem das Gewicht P in B' gewirkt hat, hänge ich es in D' auf und nehme das Mittel aus den in beiden Fällen beobachteten Biegungen. Die Torsionen müssen in beiden Fällen dieselben seyn, wenn die Stabaxe durch die Mitte von $B'D'$ hindurchgeht; ist diese Bedingung nicht genau erfüllt, so sind auch die Torsionen verschieden, ihr Mittel ist dann aber so gross, wie die Torsion seyn würde, wenn die Länge eines jeden Armes genau der Hälfte von $B'D'$ gleich wäre.

Um mich von der Voraussetzung unabhängig zu machen, dass der Theil des Stabes bei A'' genau seine Lage behält, wenn das Gewicht P an das Ende seines Hebelarms gehängt wird, habe ich die Einrichtung getroffen, dass der Stab $A''A'$ die Hälfte eines Stabes $A''A'''$ ist, der bei A'' einen Querstab $B''D''$ von denselben Dimensionen wie $B'D'$ und einen Spiegel C'' trägt, auf welchen ein zweites Fernrohr gerichtet ist. Der Stab ist bei A'' in einem dünnen Blechstücke befestigt; es werden gleiche Gewichte bei B' und B'' oder bei D' und

D' angehängt und das Bild derselben Scale wird in beiden Spiegeln beobachtet.

Der Apparat, den ich benutzt habe, ist in Fig. 2, Taf. I perspektivisch dargestellt. An der Wand des Beobachtungszimmers sind vier Bretter *A*, *B*, *B*, *C* befestigt; das erste von diesen trägt die Scale, die beiden folgenden die beiden Fernröhre, das letzte den den Versuchen zu unterwerfenden Stab. An dem Brette *A* sitzen zwei horizontale, zu ihm senkrechte Leisten *a*, *a*; an jeder von diesen sind zwei kleine, nach Innen vorspringende, Holzstücke angebracht, durch welche von unten her die Schrauben α , α geführt sind; auf diesen Schrauben ruht die Scale und ist durch sie mit Hülfe einer Libelle horizontal gestellt. Die Scale ist auf Papier gedruckt und auf eine Glasplatte aufgespannt. Fig. 3, Taf. I zeigt einen Theil derselben. Die eine Axe ist parallel der Wand, die andere senkrecht zu dieser; ich werde die erste die ξ Axe, die zweite die η Axe nennen.

Die Bretter *B*, *B*, *C* tragen die Holzleisten *b*, *b*, *c*, die etwas weiter als die Leisten *a*, *a* vorspringen, und von denen die beiden ersten zwei Fernröhre β , β von etwa 30 maliger Vergrößerung halten. Die Gesichtslinien dieser sind vertical gestellt. Um das zu erreichen, ist unter dem Objective eines jeden ein Kreuz von zwei Fäden ausgespannt und das Fernrohr so gerichtet, dass das Spiegelbild, welches ein Quecksilberhorizont von dem Schnittpunkte dieser Fäden gewährt, mit dem Mittelpunkte des Fadenkreuzes im Fernrohr zusammenfällt.

An der Leiste *c* hängt der Stab, dessen Formänderungen gemessen werden sollen. In der Nähe des vorderen Endes der Leiste ist durch dieselbe eine verticale rechteckige Oeffnung gestemmt, die theilweise von einem Holzstücke ausgefüllt wird, das von den vier seitlichen Schrauben γ , γ , γ' , γ' gehalten wird, welche mit ihren Spitzen in Vertiefungen eingreifen, die in demselben angebracht sind. Von diesen vier Schrauben liegen die beiden ersten in einer horizontalen, die beiden letzten in einer verticalen Ebene. Mit Hülfe derselben kann das Holzstück in der

Richtung der ξ Axe verschoben und um zwei Axen gedreht werden, von denen die eine nahe vertical, die andere nahe parallel der η Axe ist. Das Holzstück ist vertical durchbohrt; durch die Durchbohrung ist von unten nach oben der Stiel eines kleinen Schraubstocks geführt und mit Hilfe einer Schraubenmutter so weit an dem Holzstücke befestigt, dass er nur mit starker Reibung in demselben sich drehen lässt. In das nach unten gekehrte Maul des Schraubstocks ist ein dünnes Stückchen Stahlblech gespannt, welches eine Oeffnung hat, die so gros wie der Querschnitt des zu untersuchenden Stabes ist. Durch diese Oeffnung ist der Stab bis zu seiner Mitte gesteckt und hier mit einer sehr kleinen Menge Zinn festgelöthet. Diese Vorrichtungen gestatten dem Stabe (der in Fig. 2 Taf. I durch d bezeichnet ist) eine Lage zu geben, bei der seine Axe horizontal und der ξ Axe parallel ist und die an ihm befestigten Querstäbe e, e so nahe horizontal sind, als es möglich ist, wenn sie nicht vollkommen parallel einander sind. Zu diesem Zwecke wird an den Stab d eine mit Haken versehene Libelle so gehängt, dass ihre Mitte unter der Mitte des Stabes sich befindet, und durch Drehung der Schrauben γ, γ ihre Blase zum Einspielen gebracht. Darauf wird die Libelle an einen der Querstäbe e, e gehängt, und dieser durch Drehung des Blechstückes, welches den Stab d hält, horizontal gemacht. Sind beide Querstäbe einander parallel, so muss auch der zweite jetzt horizontal seyn. Ob das der Fall ist, erkennt man, indem man die Libelle an ihn anhängt. Eine kleine Abweichung ist nicht zu fürchten. Findet sie statt, so stellt man den Stab d am zweckmässigsten so, dass die beiden Querstäbe um gleich viel nach entgegengesetzten Seiten von der Horizontalen abweichen. Die Bewegung endlich, welche nöthig ist, um die Axe des Stabes d der ξ Axe parallel zu richten, kann theils durch Drehung des Schraubstocks in dem Holzstücke, das diesen trägt, theils durch die Schrauben γ, γ ausgeführt werden. Um zu beurtheilen, ob der beabsichtigte Parallelismus besteht, habe ich das folgende Verfahren ein-

geschlagen. In zwei Punkten der \S Axe der Scale sind die Fäden f, f befestigt, die unten in zwei Schlingen endigen. In diese Schlingen ist ein Stab g von ähnlichen Dimensionen, wie der Stab d , eingelegt. Die Länge der Fäden ist so gewählt, dass beide Stäbe ungefähr in derselben Höhe, der eine hinter dem andern, sich befinden. An dem Stabe g wird ein Spiegelstreifen aufgehängt, der mit zwei Haken versehen ist, die den Haken einer Libelle ähnlich sind, Fig. 4, Taf. I; gegen diesen Spiegel richtet man ein Fernrohr, vor dessen Objectiv ein Loth angebracht ist, so, dass das Spiegelbild des Lothes von dem Verticalfaden des Fadenkreuzes gedeckt wird. Darauf hängt man denselben Spiegelstreifen an den Stab d und richtet diesen so, dass bei unveränderter Stellung des Fernrohrs dieselbe Deckung stattfindet.

An den Enden des Stabes d sind die Träger zweier Silberspiegel h, h angeschraubt, deren Mitten nahezu von den Gesichtslinien der beiden Fernröhre getroffen werden sollen. Um zu beurtheilen, ob das stattfindet, dienen zwei Lothe i, i , die an den Schnittpunkten der Fäden aufgehängt sind, welche, wie schon erwähnt, unter jedem der beiden Objective sich befinden. Jeder Spiegel kann gegen seinen Träger mit Hülfe dreier Paare von Schräubchen in engen Gränzen bewegt und so gerichtet werden, dass passende Punkte der Scale in dem Gesichtsfelde des zugehörigen Fernrohrs erscheinen.

Fig. 5, Taf. I stellt einen der beiden Querstäbe dar. Derselbe ist aus Stahlblech gearbeitet; in seiner Mitte hat er einen Ausschnitt, dessen Seiten a, a, a Schneiden sind; diese greifen, wenn er auf den Stab d aufgesetzt ist, in feine Einschnitte ein, die in diesen mit der Feile gemacht sind, und sind hier mit einer sehr kleinen Menge Zinn festgelöthet. In die Enden des Querstabes, die verdickt sind, sind die stählernen Spitzen b, b eingeschraubt, die dazu dienen die Ringe c, c zu tragen, an denen feine, in Haken endigende Drähte sitzen, an welche die Gewichte gehängt werden, die den Stab d biegen und tordiren sollen.

Wenn man sich erlaubt, die Winkel als unendlich klein zu betrachten, unter welchen, die in die Fernröhre gelangenden Strahlen reflectirt werden, so können als Maafs für die Biegungen und Torsionen der beiden Stabhälfte unmittelbar die Veränderungen der Coordinaten der Scalenpunkte dienen, deren Spiegelbilder von den Schnittpunkten der beiden Fadenkreuze gedeckt werden. Bei den angestellten Versuchen muss indessen Rücksicht auf die endliche Größe jener Winkel genommen werden. Diese Rücksicht macht einige näher eingehende Betrachtungen nöthig.

Ich führe ein dreiaxiges rechtwinkliges Coordinatensystem ein, zwei Axen desselben sollen die ξ Axe und η Axe der Scale seyn; von diesen hat die erste die Richtung der Linie $A'A''$ Fig. 1, Taf. I, die zweite die Richtung der Linie $A'D'$; die dritte, welche ich die ζ Axe nennen will, soll vertical abwärts gekehrt seyn. Den den Versuchen zu unterwerfenden Stab denke ich mir zunächst gerade gemacht; es kann das dadurch geschehen, dass in der Nähe seiner Enden Unterstützungen angebracht und diese so gestellt werden, dass eine Libelle, auf die eine oder auf die andere Stabhälfte gehängt, einsteht. Die Stabaxe ist dann parallel der ξ Axe. Von einem variablen Punkte der Stabaxe ausgehend stelle ich mir drei auf einander rechtwinklige Axen vor, die ich bezeichnen will als x Axe, y Axe, z Axe, die fest verbunden mit den Molekülen des Stabes und bei der eben bezeichneten Lage desselben den Axen der ξ , η , ζ parallel sind. Hat der Stab eine Änderung der Lage und Gestalt erlitten, so bilden jene Axen mit diesen Winkel, deren Cosinus ich durch

$$\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$$

$$\alpha_1, \beta_1, \gamma_1$$

$$\alpha_2, \beta_2, \gamma_2$$

bezeichne, so, dass die Indices 0, 1, 2 sich resp. beziehen auf die x Axe, y Axe, z Axe. Weiter seyen ξ , η , ζ die Coordinaten in Beziehung auf die ξ , η , ζ Axen des Punktes, von dem die x , y , z Axen ausgehen. Den Zeichen dieser drei Coordinaten und jener neun Cosinus werde ich oben °

oder ' oder " beifügen, wenn sie sich auf die Punkte der Stabaxe A^0 , A' , A'' Fig. 1, Taf. I beziehen sollen.

Sind die Unterstützungen, durch welche der Stab gerade gemacht ist, entfernt, so hat sich derselbe gekrümmmt in Folge seines eigenen Gewichtes, des Gewichtes der Spiegel, ihrer Träger und der Querstäbe. Um die Betrachtungen nicht unnötig zu compliciren, werde ich annehmen, dass diese Krümmung angesehen werden kann als hervorgebracht durch gleiche Gewichte, die in A' und A'' wirken; die Grösse dieser Gewichte sey G . Die Grösse der gleichen Gewichte, welche bestimmt sind in B' und B'' oder in D' und D'' angehängt zu werden, nenne ich, wie früher P . Die Hälfte von $A'A''$ bezeichne ich durch s , den vierten Theil der Summe von $B'B''$ und $D'D''$ durch l . Um die Rechnungen etwas zu vereinfachen, nehme ich an, dass

$$A'A^0 = A''A^0$$

$$\text{und } B'A' = D'A' = B''A'' = D''A''$$

ist, bemerke aber, dass das Endresultat auch Gültigkeit behält, wenn diese Gleichungen nicht genau erfüllt sind. Der Radius des als kreisförmig gedachten Querschnitts des Stabes sey ϱ . Den Elasticitätscöeffizienten setze ich in Ueber-einstimmung mit den Bezeichnungen, welche ich in früheren Abhandlungen über Elasticität gebraucht habe,

$$= 2K \frac{1+3\theta}{1+2\theta},$$

das Verhältnis der Quercontraction zur Längendilatation in dem Falle, dass der Stab durch einen longitudinalen Zug ausgedehnt wird,

$$= \frac{\theta}{1+2\theta}.$$

Der Kürze wegen mache ich weiter:

$$L = \frac{\pi}{2} \varrho^4 K, \quad N = \frac{\pi}{2} \varrho^4 K \frac{1+3\theta}{1+2\theta}.$$

Die Formänderungen des Stabes sollen als unendlich klein betrachtet werden; es ist dann immer:

$$\alpha_0 = 1, \quad \beta_1 = 1, \quad \gamma_2 = 1, \\ \beta_2 + \gamma_1 = 0, \quad \gamma_0 + \alpha_2 = 0, \quad \alpha_1 + \beta_0 = 0.$$

Für den Fall, dass die Gewichte P nicht wirken, hat man¹⁾:

$$\left. \begin{aligned} \alpha'_2 &= \alpha^0_2 + \frac{Gs^2}{2N} \\ \beta'_2 &= \beta^0_2 \\ \zeta' &= \zeta^0 + \alpha^0_2 s + \frac{Gs^3}{3N} \\ \alpha''_2 &= \alpha^0_2 - \frac{Gs^2}{2N} \\ \beta''_2 &= \beta^0_2 \\ \zeta'' &= \zeta^0 - \alpha^0_2 s + \frac{Gs^3}{3N} \end{aligned} \right\} \quad (1),$$

woraus folgt:

$$\begin{aligned} \alpha'_2 - \alpha''_2 &= \frac{Gs^2}{N} \\ \beta'_2 - \beta''_2 &= 0. \end{aligned}$$

Für den Fall, dass die Gewichte P in B' und B'' angebracht sind, ist:

$$\left. \begin{aligned} \alpha'_2 &= \alpha^0_2 + \frac{(G+P)s^2}{2N} \\ \beta'_2 &= \beta^0_2 + \frac{Pls}{L} \\ \zeta' &= \zeta^0 + \alpha^0_2 s + \frac{(G+P)s^3}{3N} \\ \alpha''_2 &= \alpha^0_2 - \frac{(G+P)s^2}{2N} \\ \beta''_2 &= \beta^0_2 - \frac{Pls}{L} \\ \zeta'' &= \zeta^0 - \alpha^0_2 s + \frac{(G+P)s^3}{3N} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

woraus folgt:

$$\begin{aligned} \alpha'_2 - \alpha''_2 &= \frac{(G+P)s^2}{N} \\ \beta'_2 - \beta''_2 &= \frac{2Pls}{L} \end{aligned}$$

Ich werde die Veränderungen, welche die in Betracht kommenden Größen dadurch erleiden, dass die Gewichte P in

1) Vergl. meine Abhandlung: Ueber das Gleichgewicht und die Bewegung eines unendlich dünnen elastischen Stabes; Journal für die reine und angewandte Mathematik, Bd. 56.

B' und B'' angehängt werden, durch Vorsetzen eines δ bezeichnen; es ist dann:

$$\delta \alpha'_2 - \delta \alpha''_2 = \frac{P s^2}{N}$$

$$\delta \beta'_2 - \delta \beta''_2 = \frac{2 P l s}{L},$$

woraus sich ergiebt:

$$\frac{N}{L} = 1 + \frac{\theta}{1+2\theta} = \frac{\delta \beta'_2 - \delta \beta''_2}{\delta \alpha'_2 - \delta \alpha''_2} \cdot \frac{s}{2l} \quad (3).$$

Werden die Gewichte P statt in B' und B'' in D' und D'' angebracht, so gelten dieselben Gleichungen, wenn nur in ihnen $-l$ statt l gesetzt wird.

Es handelt sich nun darum abzuleiten, wie $\delta \alpha'_2$, $\delta \alpha''_2$, $\delta \beta'_2$, $\delta \beta''_2$ aus den an der Scale zu machenden Ablesungen gefunden werden können. Zu diesem Zwecke werde ich die Richtungen der nach Unten gekehrten Spiegelnormalen in die Betrachtung einführen und durch n' und n'' bezeichnen. Der Kürze wegen will ich dabei setzen:

$$\begin{aligned} \cos(n' \xi) &= \alpha', \quad \cos(n' \eta) = \beta', \quad \cos(n' \zeta) = \gamma' \\ \cos(n'' \xi) &= \alpha'', \quad \cos(n'' \eta) = \beta'', \quad \cos(n'' \zeta) = \gamma''. \end{aligned}$$

In Fig. 6 Taf. I sey $O\zeta$ die Gesichtslinie des ersten Fernrohrs, $O\xi$ und $O\eta$ seyen zwei Linien, die in der Ebene der Scale der ξ Axe und der η Axe parallel gezogen sind; dabei möge der Punkt ζ der Schnittpunkt der Gesichtslinie mit der Spiegelebene seyn, N der Schnittpunkt der aus dem Punkte ζ gezogenen Spiegelnormalen mit der Ebene der Scale und S der Punkt der Scale, dessen Spiegelbild in der Gesichtslinie liegt. Ich bezeichne weiter die Coordinaten in Bezug auf die ξ , η , ζ Axen des Punktes ζ durch a' , b' , c' , des Punktes S durch X' , Y' , o , des Punktes N durch A' , B' , o . Es ist dann:

$$A' - a' = -N\zeta \cdot a'$$

$$B' - b' = -N\zeta \cdot \beta'$$

$$-c' = -N\zeta \cdot \gamma'$$

also

$$A' - a' = - \frac{\alpha'}{\gamma'} c'$$

$$B' - b' = - \frac{\beta'}{\gamma'} c'.$$

Da aber die Linie $N\xi$ in der Ebene des Dreiecks $OS\xi$ liegt und den Winkel desselben bei ξ halbirt, so ist:

$$X - a' = (A' - a') \frac{2\gamma'^2}{2\gamma'^2 - 1}$$

$$Y - b' = (B' - b') \frac{2\gamma'^2}{2\gamma'^2 - 1}.$$

Daraus folgt:

$$\left. \begin{array}{l} X - a' = - \alpha' \frac{2\gamma'}{2\gamma'^2 - 1} c' \\ Y - b' = - \beta' \frac{2\gamma'}{2\gamma'^2 - 1} c' \end{array} \right\} \quad (4).$$

Auf dieselbe Weise ergibt sich bei entsprechender Bezeichnung für den zweiten Spiegel:

$$\left. \begin{array}{l} X'' - a'' = - \alpha'' \frac{2\gamma''}{2\gamma''^2 - 1} c'' \\ Y'' - b'' = - \beta'' \frac{2\gamma''}{2\gamma''^2 - 1} c'' \end{array} \right\} \quad (5).$$

Sind $(n'x)$, $(n'y)$, $(n'z)$ die Winkel, welche die Spiegelnormale n' bildet mit den von A' ausgehenden Axen der x , y , z , so ist:

$$\alpha' = \cos(n'x) + \alpha'_1 \cos(n'y) + \alpha'_2 \cos(n'z)$$

$$\beta' = \beta'_0 \cos(n'x) + \cos(n'y) + \beta'_2 \cos(n'z).$$

Es ist α'_1 , oder $-\beta'_0$, der Winkel, um den sich der Stab um eine verticale Axe aus der Lage gedreht hat, bei der seine Axe der ξ Axe parallel ist; dieser Winkel ist, wenn nicht $= 0$, so doch sicher sehr klein, und da $\cos(n'y)$ und $\cos(n'x)$ auch nur kleine Größen sind, so wird man setzen dürfen:

$$\alpha' = \cos(n'x) + \alpha'_2 \cos(n'z)$$

$$\beta' = \cos(n'y) + \beta'_2 \cos(n'z).$$

Ich werde die Werthe, welche die in Betracht kommenden Größen in dem Falle annehmen, daß der Stab auf die

oben angegebene Weise gerade gemacht ist, durch Uebersetzen eines — bezeichnen. Es ist dann:

$$\cos(n'x) = \overline{\alpha'}, \cos(n'y) = \overline{\beta'}, \cos(n'z) = \overline{\gamma'}.$$

Die letzten Gleichungen lassen sich in Folge dessen schreiben:

$$\left. \begin{array}{l} \alpha'_2 = \frac{\alpha' - \overline{\alpha'}}{\overline{\gamma'}} \\ \beta'_2 = \frac{-\overline{\beta'}}{\overline{\gamma'}} \end{array} \right\} (6).$$

Ebenso findet man:

$$\left. \begin{array}{l} \alpha''_2 = \frac{\alpha'' - \overline{\alpha''}}{\overline{\gamma''}} \\ \beta''_2 = \frac{\beta'' - \overline{\beta''}}{\overline{\gamma''}} \end{array} \right\} (7).$$

Mit Hülfe dieser Gleichungen sollen nun Ausdrücke für c' und c'' abgeleitet werden. Die Gleichung der Ebene des ersten Spiegels in Beziehung auf die aus dem Punkte A' gezogenen Axen der x, y, z sey:

$$x \cos(n'x) + y \cos(n'y) + z \cos(n'z) - D' = 0;$$

die Gleichung derselben Ebene in Beziehung auf die Axen der ξ, η, ζ ist dann:

$$(\xi - \xi') \alpha' + (\eta - \eta') \beta' + (\zeta - \zeta') \gamma' - D' = 0.$$

Der Punkt, für den $\xi = a', \eta = b', \zeta = c'$ ist, gehört dieser Ebene an; es ist daher:

$$(a' - \xi') \alpha' + (b' - \eta') \beta' + (c' - \zeta') \gamma' - D' = 0,$$

woraus folgt:

$$c' = \zeta' + \frac{D' + (\zeta' - a') \alpha' + (\eta' - b') \beta'}{\gamma'}.$$

Bei meinem Apparate betragen D' und $\eta' - b'$ wenige Millimeter, $\xi' - a'$ ist wenige Centimeter, c' mehr als 2 Meter; man wird deshalb in Anbetracht der Kleinheit von α' und β' statt dieser Gleichung schreiben dürfen:

$$c' = \zeta' + D' + (\xi' - a') \alpha',$$

und für a' wird es erlaubt seyn einen auch rohen Näherungswert zu setzen. Ich mache

$$\begin{cases} \bar{c} = C + h \\ \bar{c}' = C - h \end{cases} \quad (8)$$

wo h eine gegen C sehr kleine Gröfse ist; dann werde ich in Folge der Gleichungen 4) setzen können:

$$a' = -\frac{X' - a'}{2C} \quad (9)$$

Dann erhalte ich:

$$c' = \zeta + D' - \frac{(\xi - a')(X' - a')}{2C}.$$

Es folgt hieraus:

$$\bar{c}' = \bar{\zeta} + D' - \frac{(\xi - a')(\bar{X}' - a')}{2C};$$

es ist also auch mit Rücksicht auf die Gleichungen (8):

$$c' = C + h + \zeta - \bar{\zeta} - \frac{(\xi - a')(X' - \bar{X}')}{2C},$$

oder, da $\bar{\zeta}' = \zeta^0$ ist,

$$c' = C + h + \zeta - \zeta^0 - \frac{(\xi - a')(X' - \bar{X}')}{2C}.$$

Auf dieselbe Weise findet man:

$$c'' = C - h + \zeta'' - \zeta^0 - \frac{(\xi'' - a'')(X'' - \bar{X}'')}{2C}.$$

Nun folgt aber aus den Gleichungen (1) und (2):

$$\zeta - \zeta^0 = \frac{5}{6}s a'_2 + \frac{1}{6}s a''_2$$

$$\zeta'' - \zeta^0 = -\frac{1}{6}s a'_2 - \frac{5}{6}s a''_2;$$

aus den Gleichungen (6) und (9) folgt, dass näherungsweise:

$$a'_2 = -\frac{X' - \bar{X}'}{2C};$$

und ebenso ist:

$$a''_2 = -\frac{X'' - \bar{X}''}{2C}.$$

Es ergibt sich daher:

$$c' = C + h - \frac{1}{2C} \left[\left(\frac{5}{6}s + \xi - a' \right) (X' - \bar{X}) + \frac{1}{6}s (X'' - \bar{X}'') \right]$$

$$c'' = C - h + \frac{1}{2C} \left[\frac{1}{6}s (X' - \bar{X}) + \left(\frac{5}{6}s - (\xi'' - a'') \right) (X'' - \bar{X}'') \right]$$

Diese Werthe von c' und c'' substituire man in die Gleichungen (4) und (5); dabei setze man für γ' und γ'' die Näherungswerte:

$$\left. \begin{aligned} \gamma' &= 1 - \frac{(X' - a')^2 + (Y' - b')^2}{8C^2} \\ \gamma'' &= 1 - \frac{(X'' - a'')^2 + (Y'' - b'')^2}{8C^2} \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

welche sich leicht aus der Gleichung (9) und den dieser analog zu bildenden Gleichungen ergeben. Bei Vernachlässigung von kleinen Gliedern höherer Ordnung findet man dann:

$$\left. \begin{aligned} a' &= -\frac{X' - a'}{2C} \left\{ 1 - \frac{h}{C} - \frac{3}{8C^2} [(X' - a')^2 + (Y' - b')^2] \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{8C^2} \left[\left(\frac{10}{3}s + 4(\xi' - a') \right) (X' - \bar{X}) + \frac{2}{3}s (X'' - \bar{X}'') \right] \right\} \\ \beta' &= -\frac{Y' - b'}{2C} \left\{ 1 - \frac{h}{C} - \frac{3}{8C^2} [(X' - a')^2 + (Y' - b')^2] \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{8C^2} \left[\left(\frac{10}{3}s + 4(\xi' - a') \right) (X' - \bar{X}) + \frac{2}{3}s (X'' - \bar{X}'') \right] \right\} \\ a'' &= -\frac{X'' - a''}{2C} \left\{ 1 + \frac{h}{C} - \frac{3}{8C^2} [(X'' - a'')^2 + (Y'' - b'')^2] \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{8C^2} \left[\left(\frac{2}{3}s (X' - \bar{X}) + \left(\frac{10}{3}s - 4(\xi'' - a'') \right) (X'' - \bar{X}'') \right] \right\} \\ \beta'' &= -\frac{Y'' - b''}{2C} \left\{ 1 + \frac{h}{C} - \frac{3}{8C^2} [(X'' - a'')^2 + (Y'' - b'')^2] \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{8C^2} \left[\frac{2}{3}s (X' - \bar{X}) + \left(\frac{10}{3}s - 4(\xi'' - a'') \right) (X'' - \bar{X}'') \right] \right\} \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Mit Hülfe dieser Ausdrücke kann man aus den Gleichungen (6) und (7) die Werthe von α'_2 , α''_2 , β'_2 , β''_2 bilden. Ich will aber diese Werthe selbst nicht aufstellen, sondern an ihrer Statt die von vier Grössen, die ich durch (X') , (Y') , (X'') , (Y'') bezeichne und durch die folgenden Gleichungen definire:

$$\left. \begin{aligned} (X') &= a' - 2C \left(\alpha'_{\pm} + \frac{\bar{\alpha}'}{\bar{\gamma}'} \right) \\ (Y') &= b' - 2C \left(\beta'_{\pm} + \frac{\bar{\beta}'}{\bar{\gamma}'} \right) \\ (X'') &= a'' - 2C \left(\alpha''_{\pm} + \frac{\bar{\alpha}''}{\bar{\gamma}''} \right) \\ (Y'') &= b'' - 2C \left(\beta''_{\pm} + \frac{\bar{\beta}''}{\bar{\gamma}''} \right) \end{aligned} \right\} \quad (12).$$

Einerseits folgt hieraus:

$$\begin{aligned} \delta(X') &= -2C \delta \alpha'_{\pm}, \quad \delta(Y') = -2C \delta \beta'_{\pm} \\ \delta(X'') &= -2C \delta \alpha''_{\pm}, \quad \delta(Y'') = -2C \delta \beta''_{\pm} \end{aligned}$$

und also bei Rücksicht auf die Gleichung (3):

$$1 + \frac{\theta}{1+2\theta} = \frac{\delta(Y'') - \delta(Y')}{\delta(X'') - \delta(X')} \frac{s}{2l} \quad \} \quad (13)$$

Andererseits folgt aus den Gleichungen (12), wenn man die Gleichungen (6) und (7) hinzuzieht:

$$\begin{aligned} (X') &= a' - 2C \frac{\bar{\alpha}'}{\bar{\gamma}'} \\ (Y') &= b' - 2C \frac{\bar{\beta}'}{\bar{\gamma}'} \\ (X'') &= a'' - 2C \frac{\bar{\alpha}''}{\bar{\gamma}''} \\ (Y'') &= b'' - 2C \frac{\bar{\beta}''}{\bar{\gamma}''} \end{aligned}$$

Benutzt man nun die Gleichungen (11), setzt für $\bar{\gamma}'$ und $\bar{\gamma}''$ die Näherungswerte:

$$\bar{\gamma}' = 1 - \frac{(\bar{X}' - a')^2 + (\bar{Y}' - b')^2}{8C^2}$$

$$\bar{\gamma}'' = 1 - \frac{(\bar{X}'' - a'')^2 + (\bar{Y}'' - b'')^2}{8C^2},$$

die aus den Gleichungen (10) sich ergeben, und vernachlässigt wieder kleine Größen höherer Ordnung, so findet man:

$$\begin{aligned}(X') &= X' + (X' - a') F \\ (Y') &= Y' + (Y' - b') F \\ (X'') &= X'' + (X'' - a'') F'' \\ (Y'') &= Y'' + (Y'' - b'') F',\end{aligned}$$

wo

$$\begin{aligned}F = & -\frac{h}{C} + \frac{1}{8C^2} \left[(\bar{X}' - a')^2 + (\bar{Y}' - b')^2 - 3[(X' - a')^2 + (Y' - b')^2] \right. \\ & \left. + \left(\frac{10}{3}s + 4(\xi' - a')\right)(X' - \bar{X}') + \frac{2}{3}s(X'' - \bar{X}'') \right]\end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned}F'' = & \frac{h}{C} + \frac{1}{8C^2} \left[(\bar{X}'' - a'')^2 + (Y'' - b'')^2 - 3[(X'' - a'')^2 + (Y'' - b'')^2] \right. \\ & \left. - \frac{2}{3}s(X' - \bar{X}') - \left(\frac{10}{3}s - 4(\xi'' - a'')\right)(X'' - \bar{X}'') \right].\end{aligned}$$

Nach diesen Formeln sind die angestellten Beobachtungen berechnet. Von den hier vorkommenden Größen ergaben sich X' , Y' , X'' , Y'' , \bar{X}' , \bar{Y}' , \bar{X}'' , \bar{Y}'' unmittelbar aus den an den Spiegelbildern der Scale gemachten Ablesungen; a' , b' , a'' , b'' wurden gefunden aus den gemessenen Entfernung der Lothe i , i (Fig. 2, Taf. I) und zweier Lothe, die aus den Fäden f , f gebildet waren; $\xi' - a'$ und $\xi'' - a''$ wurden mit einem Zirkel gemessen. Einer näheren Auseinandersetzung bedarf nur noch die Art, wie die Größen C und h , oder die mit diesen durch die Gleichungen (8) zusammenhängenden Größen \bar{c}' , \bar{c}'' bestimmt wurden.

An der Leiste, welche den der Untersuchung unterworfenen Stab trug, war eine Spitze angebracht, deren Tiefe unter der Scale an einem langen Maafsstäbe ein für alle Mal gemessen war. Vor dem elastischen Stabe war ein Kathetometer aufgestellt; mit diesem wurde, nachdem der Stab auf die oben beschriebene Weise eingestellt und gerade gemacht war, die Tiefe eines gewissen Punktes einer jeden Spiegelfläche unter jener Spitze gemessen. Es wurde nämlich, nachdem die Höhe der Spitze an der Scale des Kathetometers abgelesen war, das Fernrohr desselben durch Drehung um seine verticale Drehungsaxe so gestellt, daß

sein verticaler Faden eines der Lothe *i* deckte, und dann so lange gesenkt, bis der Schnittpunkt seiner Fäden in den vorderen Rand der entsprechenden Spiegelfläche zu fallen schien. Der Punkt, auf den das Fernrohr dann eingestellt war, ist der Schnittpunkt dreier Ebenen, deren Gleichungen gebildet werden sollen. Eine dieser Ebenen ist die Spiegelfläche; sie hat die Gleichung (wenn der Spiegel der erste ist):

$$(\xi - a') \overline{\alpha'} + (\eta - b') \overline{\beta'} + (\zeta - \overline{c'}) \overline{\gamma'} = 0.$$

Eine zweite Ebene ist die verticale, durch den vorderen Rand des Spiegels gelegte; ihre Gleichung sey:

$$\eta - r' = 0.$$

Die dritte Ebene ist die, welche durch das Loth *i* und die Drehungsaxe der Kathetometers geht; sind a'' und b'' die ξ und η Ordinaten dieser Drehungsaxe, so ist die Gleichung der genannten Ebene:

$$(\xi - a') (b'' - b') - (\eta - b') (a'' - a') = 0.$$

Bezeichnet man durch Z' die ζ Ordinate des Punktes, auf den das Kathetometerfernrohr eingestellt war, so folgt aus diesen drei Gleichungen:

$$\overline{c'} = Z' + \frac{r' - b'}{\overline{\gamma'}} \left(\overline{\beta'} + \frac{a''' - a'}{b''' - b'} \overline{\alpha'} \right),$$

oder näherungsweise:

$$\overline{c'} = Z' - \frac{r' - b'}{2C} \left((\overline{Y}' - b') + \frac{a''' - a'}{b''' - b'} (\overline{X}' - a') \right)$$

Auf dieselbe Weise findet man bei ähnlicher Bezeichnung:

$$\overline{c''} = Z'' - \frac{r'' - b''}{2C} \left((\overline{Y}'' - b'') + \frac{a''' - a''}{b''' - b''} (\overline{X}'' - a'') \right).$$

Nach diesen Gleichungen sind $\overline{c'}$ und $\overline{c''}$ berechnet, indem für C ein Näherungswert genommen ist.

Ich wende mich nun zur Angabe der numerischen Resultate, welche die Beobachtungen und die Abmessungen ergeben haben.

Was zunächst die Scale anbetrifft, so wurden die Theile einer jeden Axe derselben zwar nicht genau gleich gefunden doch waren die Unterschiede, die sich zeigten, so klein, dass

sie hier vernachlässigt werden dürfen. Erheblicher ergab sich der Unterschied des mittleren Werthes eines Theiles der ξ Axe und des mittleren Werthes eines Theiles der η Axe; nach den ausgeführten Messungen ist jener = 1,7993^{mm}, dieser = 1,8086^{mm}.

Ein Näherungswert für C ist 2357^{mm}. Bei den Versuchen, deren Einzelheiten ich mittheilen will, war, in Millimetern ausgedrückt:

$$\begin{aligned} a' &= -24,1, \quad b' = -147,0, \quad a'' = 329,6, \quad b'' = -152,3 \\ a''' &= 147,5, \quad b''' = -1512. \\ 2l &= 108,85. \end{aligned}$$

Bei einem Stahlstabe von den schon im Eingange ungefähr angegebenen Dimensionen, den ich als No. 1 bezeichnen will, war:

$$s = 145,04^{\text{mm}},$$

und bei der ersten Einstellung:

$$\begin{aligned} \bar{X} &= 143,2 \quad \bar{Y} = 93,3 \quad \bar{X}'' = 12,4 \quad \bar{Y}'' = 98,0 \\ Z &= 2355,2^{\text{mm}} \quad Z'' = 2355,5^{\text{mm}} \\ r' - b' &= -21 \dots r'' - b'' = -20 \dots \\ \xi' - a' &= 35 \dots \xi'' - a'' = -29 \dots \end{aligned}$$

Bei Anwendung von Gewichten von 100^{gr} wurden folgende Scalenableslungen gewonnen:

	X'	Y'	X''	Y''
0	137,2	88,2	25,8	92,5
100	101,2	122,9	63,0	56,4
0	137,0	88,1	25,6	92,4
100	101,8	53,0	61,8	127,3
0	137,2	88,5	25,7	92,8
100	101,2	122,8	62,9	56,4
0	137,1	88,0	25,6	92,3
100	101,4	52,8	61,4	127,1
0	137,0	88,2	25,5	92,6

Die Ablesungen wurden gemacht zuerst bei Abwesenheit der Gewichte, dann, nachdem diese in D' und D'' (Fig. 1, Taf. I) angehängt waren, dann nach ihrer Entfernung, dann, als sie in B' und B'' wirkten, dann wieder nach ihrer Entfer-

nung, dann nachdem sie abermals in D' und D'' angebracht waren, und so fort. Ich habe den Stab mehrmals unter gleichen Bedingungen beobachtet, einmal, um eine grösere Genauigkeit zu erreichen, als eine einmalige Beobachtung sie hätte geben können, dann aber auch, um zu erkennen, ob nach dem Fortnehmen der Gewichte ein merklicher Theil der durch sie hervorgebrachten Biegung oder Torsion zurückblieb. Fand dieses statt, so verräth es sich in einer Verschiedenheit der Differenzen $X' - X''$ und $Y' - Y''$ bei den Beobachtungen, bei denen die Gewichte nicht wirkten. Eine solche Verschiedenheit zeigt sich, aber sie übersteigt bei allen Beobachtungssätzen nur in seltenen Fällen 0,2 eines Scalenteils und sie kann daher wohl aus Ablesungsfehlern und zufälligen Störungen erklärt werden.

Aus den unmittelbar beobachteten Werthen von X' , Y' , X'' , Y'' habe ich dadurch, daß ich die Mittel nahm zwischen den für gleiche Bedingungen geltenden, die folgenden gebildet:

	X'	Y'	X''	Y''
0	137,10	88,20	25,64	92,52
100	101,20	122,85	62,95	56,40
100	101,60	52,90	61,60	127,20

Aus diesen ergiebt sich:

	(X')	(Y')	(X'')	(Y'')
0	136,00	86,96	26,91	91,08
100	100,20	121,07	63,45	55,81
100	101,20	52,43	62,67	125,42

Aus der ersten und zweiten dieser Horizontalreihen folgt:

$$\frac{\delta(X'') - \delta(X')}{2} = 36,17, \quad \frac{\delta(Y'') - \delta(Y')}{2} = -34,69$$

aus der ersten und dritten:

$$\frac{\delta(X'') - \delta(X')}{2} = 35,28, \quad \frac{\delta(Y'') - \delta(Y')}{2} = 34,43$$

Die halbe Summe der beiden Werthe von $\frac{\delta(X'') - \delta(X')}{2}$ will ich durch B , die halbe Differenz der beiden Werthe von $\frac{\delta(Y'') - \delta(Y')}{2}$ durch T bezeichnen; es wird dann:

$$B = 35,72 \quad T = 34,56.$$

Bei Anwendung von Gewichten von 200^{gr} wurde gefunden:

	X'	Y'	X''	Y''
0	131,5	93,1	20,1	97,5
200	65,8	157,2	100,3	20,0
0	136,8	87,7	25,5	91,9
200	64,2	16,7	95,4	161,0
0	137,0	89,2	25,7	93,6
200	66,1	156,8	100,5	19,6
0	136,7	87,3	25,3	91,5
200	67,0	17,7	98,0	162,0
0	137,2	88,2	25,8	92,5

also im Mittel:

0	135,84	89,10	24,48	93,40
200	65,95	157,00	100,40	19,80
200	65,60	17,20	96,70	161,50

Daraus folgt:

	(X')	(Y')	(X'')	(Y'')
0	134,74	87,86	25,75	91,96
200	65,05	154,28	100,51	19,66
200	65,52	17,10	97,76	158,47

und weiter

$$B = 71,42 \quad T = 69,00$$

Berechnet man aus diesen Werthen, indem man sie durch 2 dividirt, die Werthe von B und T für $P = 100^{\text{gr}}$, so ergiebt sich in naher Uebereinstimmung mit den vorher direct gefundenen Zahlen:

$$B = 35,71 \quad T = 34,50.$$

Der Stab wurde nun um 90° um seine Axe gedreht, es wurden die Querstäbe wieder horizontal an ihm befestigt und dann Versuche derselben Art ausgeführt. Es fand sich:

$$\bar{X} = 138,2 \quad \bar{Y} = 100,2 \quad \bar{X}'' = 23,7 \quad \bar{Y}'' = 94,0$$

$$Z' = 2355,4^{\text{mm}} \quad Z'' = 2355,3^{\text{mm}}$$

$$r' - b' = -26 \dots r'' - b'' = -20 \dots$$

$$\xi' - a' = 32 \dots \xi'' - a'' = -32 \dots$$

	X'	Y'	X''	Y''
0	122,6	98,7	33,9	92,6
100	85,2	133,7	68,5	57,0
0	122,3	98,7	33,6	92,6
100	84,6	62,9	68,7	127,0
0	122,0	98,6	33,4	92,6
100	83,2	133,7	66,5	57,0
0	120,8	98,7	32,0	92,6
100	85,3	63,1	69,3	127,2
0	122,6	98,8	33,8	92,8

also im Mittel:

	X'	Y'	X''	Y''
0	122,06	98,70	33,34	92,64
100	84,20	133,70	67,50	57,00
100	84,95	63,00	69,00	127,10
	(X')	(Y')	(X'')	(Y'')
0	121,05	97,35	34,49	91,27
100	83,28	131,68	67,95	56,45
100	84,57	62,44	70,07	125,11

$B = 35,82$

$T = 34,48$

	X'	Y'	X''	Y''
0	122,5	99,6	33,6	93,5
200	49,1	170,0	103,9	22,3
0	121,3	99,5	32,5	93,3
200	41,2	27,7	97,5	161,9
0	124,5	99,6	35,8	93,5
200	50,0	169,6	104,7	21,9
0	122,7	99,0	34,0	92,8
200	48,6	27,6	105,0	161,8
0	122,6	98,7	33,9	92,6

also im Mittel:

	X'	Y'	X''	Y''
0	122,72	99,28	33,96	93,14
200	49,55	169,80	104,30	22,10
200	44,90	27,65	101,25	161,85

	(X)	(Y)	(X')	(Y')
0	121,71	97,93	35,11	91,77
200	48,75	166,61	104,39	21,97
200	44,82	27,50	102,23	158,90
$B = 71,56$			$T = 69,01$	

und für $P = 100^{\text{gr}}$

$$B = 35,78 \quad T = 34,51.$$

In der folgenden kleinen Tafel will ich die Werthe von B und T für $P = 100^{\text{gr}}$, wie sie sich hiernach ergeben haben, zusammenstellen; dabei will ich die Temperaturen hinzufügen, die bei den Versuchen stattfanden.

B	T	
35,72	34,56	bei der einen Lage; $21^{\circ},7$ C.
35,71	34,50	
35,82	34,48	bei der andern Lage; $22^{\circ},0$ C.
35,78	34,51	

Im Mittel ist hiernach:

$$B = 35,76 \quad T = 34,51.$$

Die Einheiten, die diesen Angaben zu Grunde liegen, sind aber nicht dieselben, da, wie oben erwähnt, die Theile der ξ Axe und die der η Axe bei der benutzten Scale merklich verschieden von einander waren. Benutzt man die oben angegebenen mittleren Werthe der Scalentheile, so findet man

$$B = 64,34^{\text{mm}} \quad T = 62,41^{\text{mm}}$$

Nun folgt aber aus der Gleichung 13):

$$1 + \frac{\theta}{1+2\theta} = \frac{T}{B} \cdot \frac{s}{2l}; \quad (14)$$

daraus ergiebt sich für den Stahlstab No. 1.

$$\frac{\theta}{1+2\theta} = 0,293.$$

Ganz eben solchen Versuchen, wie der Stahlstab No. 1 sind zwei andere Stahlstäbe von nahe denselben Dimensionen unterworfen. Ich begnüge mich für diese die folgenden Angaben zu machen.

Stahlstab No. 2.

B	T	
35,83	34,77	
35,82	34,78	
36,16	34,82	
36,14	34,84	

$$\text{Mittel: } B = 35,99 \quad T = 34,80 \\ = 64,76 \text{ mm} \quad = 62,94 \text{ mm} \\ s = 145,01 \text{ mm}$$

$$\frac{\theta}{1+2\theta} = 0,295.$$

Stahlstab No. 3.

B	T	
36,38	35,10	
36,33	35,10	
36,40	35,10	
36,35	35,11	

$$\text{Mittel: } B = 36,37 \quad T = 35,10 \\ = 65,43 \text{ mm} \quad = 63,48 \text{ mm} \\ s = 145,16 \text{ mm}$$

$$\frac{\theta}{1+2\theta} = 0,294.$$

Im Mittel ist daher für die drei Stahlstäbe das gesuchte Verhältnis der Quercontraction zur Längendilation

$$= 0,294.$$

Es wäre von Interesse zu prüfen, ob bei Stahlstäben von anderem Querschnitte, als die hier untersuchten ihn haben, das genannte Verhältnis sich eben so groß findet. Wäre das der Fall, so würde dadurch die hier gemachte Annahme bestätigt werden, daß ein gehärteter Stahlstab als homogen und von gleicher Elasticität in verschiedenen Richtungen betrachtet werden darf. Gegen diese Annahme lassen sich Bedenken erheben; in der That kann man sich vorstellen, daß bei der Härtung, bei der die Wärme von der Axe nach der Peripherie hier abfließt, die Elasticität in der Richtung der Axe eine andere wird, als in den auf dieser senkrechten Richtungen, und daß die Moleküle in den äußersten Schichten eine andere Anordnung annehmen,

als in den der Axe näheren. Findet dieses statt, so findet es aber aller Wahrscheinlichkeit nach in verschiedenem Grade statt je nach der Dicke des Stabes, und es wird jenes Verhältnis anders bei dicken als bei dünnen Stäben sich ergeben müssen.

Ich erwähne schiefslich noch Versuche, denen ich einen hart gezogenen Messingstab von nahe gleichen Dimensionen, wie die drei untersuchten Stahlstäbe sie besitzen, unterworfen habe. Die Versuche sind von genau derselben Art wie diejenigen, die mit jedem der Stahlstäbe angestellt sind; nur wurden statt der Gewichte von 100^{gr} und 200^{gr} Gewichte von 50^{gr} und 100^{gr} benutzt. Es fanden sich hier die folgenden Werthe von B und T für $P = 50^{\text{gr}}$:

B	T	
35,55	37,14	} bei der einen Lage; 24°,1 C.
35,57	37,16	
35,94	37,07	} bei der andern Lage; 25°,0 C.
35,95	37,12	
Mittel:	$B = 35,75$	$T = 37,12$
	$64,33^{\text{mm}}$	$= 67,13^{\text{mm}}$

Es war hier $s = 144,65^{\text{mm}}$. Daraus folgt bei Anwendung der Gleichung 14):

$$\frac{\theta}{1+2\theta} = 0,387.$$

Diese Zahl hat hier aber sicher nicht die Bedeutung, die ich der entsprechenden bei den Stahlstäben geglaubt habe beilegen zu dürfen, weil die Elasticität des gezogenen Messingstabes sicher in der Richtung der Axe eine andere ist, als in anderen Richtungen.

Heidelberg, im Juni 1859.

**II. Ueber die Leitungsfähigkeit einiger Legirungen
für Wärme und Elektricität;
von G. Wiedemann.**

Eine in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. R. Franz von mir angestellte Untersuchung¹⁾), sowie einige spätere von mir allein gemachte Beobachtungen²⁾ haben das Resultat ergeben, dass die Leitungsfähigkeiten einer Reihe von Metallen für Wärme und Elektricität sehr nahe mit einander übereinstimmen³⁾). Es folgt ferner aus diesen Beobachtungen, dass die Wärmeleitfähigkeit des Messings (einer Legirung von 1 Theil Zink mit etwa 2 Theilen Kupfer) nur wenig von der des in geringerer Menge in ihm enthaltenen schlechter leitenden Metalles, also des Zinks, abweicht. Wie dies schon länger für die Elektricitätsleitung des Messings und einiger anderer Legirungen bekannt ist, besitzen also auch in Bezug auf die Fortpflanzung der Wärme einzelne derselben nicht immer die mittleren Eigenschaften ihrer Bestandtheile. Bei anderen Legirungen z. B. denen von Zinn und Blei, u. s. f. findet dagegen diese letztere Beziehung wenigstens für die Elektricitätsleitung statt⁴⁾). In neuerer Zeit haben die Hrn. Calvert und Johnson⁵⁾ diese Verhältnisse bei der Fortpflanzung der Wärme in den Legirungen weiter verfolgt. Die bei dieser Gelegenheit von denselben angeführten Zahlenresultate für die Wärmeleitfähigkeit der Metalle weichen sehr bedeutend von den von mir und Dr. Franz gefundenen ab. Es würde hierdurch die Analogie zwischen der Leitung der Wärme und Elektricität in Zweifel gezogen werden. Leider geben die HH.

1) Diese Ann. Bd. LXXXIX, S. 447 1853.

2) Diese Ann. Bd. XCV, S. 337 1855.

3) Dasselbe Resultat hat neuerdings Hr. Frankenheim auch beim Quecksilber gefunden. Fortschritte der Physik 1856 S. 372.

4) Man vergleiche u. A. Matthiessen. Diese Annal. Bd. CIII, S. 428. 1858.

5) Compt. rendus 1858, 27. Déc. p. 1069.

Calvert und Johnson noch keine genauere Beschreibung ihrer Beobachtungsmethode, so dass man sich nicht leicht ein sicheres Urtheil über die Zuverlässigkeit derselben bilden kann. So viel man indessen aus einzelnen Andeutungen entnehmen dürfte, haben dieselben viereckige Metallstäbe von einem Querschnitt von 0^m,01 im Quadrat und nur 0^m,06 Länge an dem einen Ende erhitzt und am anderen Ende mit 50 Cubikcentimetern kalten Wassers umgeben. Die Leistungsfähigkeit der Stäbe wurde, wie die der Arbeit beigegebenen Zahlenresultate zeigen, dem Ansteigen der Temperatur des kalten Wassers in einer gegebenen Zeit proportional gesetzt. Ganz abgesehen von der Wärmeabgabe an den Seitenflächen ist indefs der Wärmezufluss durch jeden Querschnitt der Stangen in der Zeiteinheit der Temperaturdifferenz zu beiden Seiten desselben, mithin der Temperaturdifferenz der Enden der Stangen proportional. Da sich nun aber letztere Differenz während der Beobachtungen der HH. Calvert und Johnson sehr bedeutend ändert, muss sich auch der Wärmezufluss in den Stangen während der Dauer des Versuches ändern. Die Leistungsfähigkeit derselben ist nicht mehr direct proportional dem Ansteigen der Temperatur ihres abgekühlten Endes, sondern entspricht einer weniger einfachen Function. Außerdem dürfte sowohl die Wärmeabgabe der Seitenflächen der Stangen nicht zu vernachlässigen seyn, als auch natürlich der Wärmeverlust nach außen so wie die verschiedenen schnellen Strömungen des das kalte Ende der Stangen umgebenden Wassers, welche auch durch Umröhren kaum ausgeglichen werden möchten, einen schwierig zu berechnenden Einfluss auf die Resultate ausüben. Wenn daher von den HH. Calvert und Johnson nicht ganz besondere Vorsichtsmaafsregeln getroffen worden sind, so dürfte ihre Methode zwar wohl im Allgemeinen zur Feststellung der Reihefolge der Metalle und ihrer Legirungen in Bezug auf die Wärmeleitung dienen können, zur Erlangung genauer numerischer Werthe aber weniger geeignet erscheinen. Um indefs die etwaigen Zweifel zu lösen, wurden

neuerdings einige Legirungen auf ihre Leistungsfähigkeit für Wärme und Elektricität untersucht.

1. Leistungsfähigkeit für Wärme.

Der benutzte Apparat war derselbe, welcher auch zu den früheren Versuchen gedient hatte. Die Metalle und Legirungen wurden zu Stangen ausgezogen, das eine Ende dieser Stangen durch Herumleiten von Dampf erwärmt, und ihre Temperatur, nachdem dieselbe an allen Stellen constant geworden war, durch Andrücken eines mit den Drahtwindungen des Spiegelgalvanometers verbundenen Thermoelementes von Eisen und Neusilberdraht gemessen. Die näheren Einrichtungen hierzu sind in ihren Einzelheiten in den früheren Abhandlungen beschrieben. Für die vorliegenden Versuche war nur die Elfenbeinfassung des Thermoelementes dünner genommen, damit beim Andrücken desselben an die erwärmten Stangen letzteren weniger Wärme entzogen würde. Die Versuche wurden im lusterfüllten Raum angestellt, und das Wasserbad, welches den horizontalen Cylinder umgab, in dessen Axe die an dem einen Ende erwärmten Metallstangen ausgespannt waren, stets auf einer Temperatur von 14 bis 15° R. erhalten.

Die folgende Tabelle enthält die erhaltenen Resultate. Unter *x* sind die Abstände der einzelnen Punkte der Stangen, deren Temperaturen beobachtet wurden, von dem heißesten Punkte als Nullpunkt an in Zollen aufgezählt, unter *A* die entsprechenden Ausschläge des Spiegels des mit dem Thermoelement verbundenen Spiegelgalvanometers verzeichnet. Da die gemessenen Ueberschüsse der Temperatur der einzelnen Punkte der Stangen über die Temperatur der Umgebung nicht sehr bedeutend waren, konnte man ohne großen Fehler die Ausschläge *A* jenen Temperaturüberschüssen direct proportional setzen.

I. Kupfer.

Die Dicke der Stange betrug 4,9^{mm}. Sie war schwach versilbert.

I. Mittel aus 2 Beobachtungsserien.		II.	III.
<i>x</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>
0	34	41,5	72
2	25,3	31	54,8
4	18,8	22,5	40,5
6	14,6	17,4	29,5
8	11,1	13	22,8
10	8,6	10	17,5
12	6,1	7,2	12,5

II. Legierung Kupfer-Zink $\frac{8}{1}$.

Dicke der Stange 4,7^{mm}. Die Legierung enthielt auf 1 Gewichtstheil Zink 8 Gewichtstheile Kupfer. Die Stange war auf der Oberfläche ein wenig rissig. Sie war schwach versilbert.

I. Mittel aus 3 Beobachtungen.		II. Mittel aus 2 Beobachtungen.	III. Mittel aus 3 Beobachtungen.	IV. Mittel aus 2 Beobachtungen.
<i>x</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>
0	65,7	51,8	65	77,5
2	38,3	30,8	39,3	45,5
4	22,6	18,8	24,1	27,3
6	14,2	11,5	14,7	16,7
8	8,8	7,4	8,9	10,0

III. Legierung Kupfer-Zink $\frac{6,5}{1}$.

Dicke der Stange 4,8^{mm}. Schwach versilbert. Die Legierung bestand aus 1 Gewichtstheil Zink und 6,5 Gewichtstheilen Kupfer.

I. Mittel aus 2 Beobacht.		II. Mittel aus 2 Beobacht.	III. Mittel aus 3 Beobacht.	IV. Mittel aus 2 Beobacht.
<i>x</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>
0	86	68	64	68
2	53	42,4	39	41,4
4	33,5	26,8	24,2	26,9
6	21	17,1	15,5	17,5
8	13,8	11,4	10	11,5

IV. Legirung Kupfer-Zink $\frac{4,7}{1}$.

Dicke der Stange 4,9^{mm}. Schwach versilbert. Die Legirung enthält 1 Theil Zink und 4,7 Theile Kupfer.

	I. Mittel aus 2 Beobacht.	II. Mittel aus 2 Beobacht.	III. Mittel aus 3 Beobacht.	IV. Mittel aus 2 Beobacht.
<i>x</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>
0	68	84	94,8	92
2	42	54,8	59,2	57,5
4	26	33,3	38,2	36,8
6	16,8	21,4	23,6	22,2
8	11	13,8	14,7	14,8
10	7,2	9,2	9,3	10,5

V. Messing.

Dicke der Stange 4,8^{mm}. Schwach versilbert. Das Messing enthält auf 1 Theil Zink 2,1 Theile Kupfer.

	I. Mittel aus 1 Beobacht.	II. Mittel aus 2 Beobacht.	III.
<i>x</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>
0	72,1	77,6	84
2	41,6	47,4	51,8
4	24,2	26	29,5
6	14,6	15,1	19
8	9,8	8,5	12
10	5,7	5,3	8,5

VI. Zink.

Dicke der Stange 5^{mm}. Die Stange war nicht versilbert, aber blank geputzt; sie war viel dichter und homogener als die bei den früheren Versuchen angewandte Stange.

	I. Mittel aus 2 Beobacht.	II. Mittel aus 2 Beobacht.
<i>x</i>	<i>t</i>	<i>t</i>
0	83	106,4
2	50,3	63,2
4	30,6	38,5
6	19,1	23,3
8	12,2	15,2
10	7,7	9,6
	4,1	5,8

VII. Zinn.

Dicke der Stange 6,2^{mm}. Nicht versilbert.

	I. Mittel aus 2 Beobacht.	II. Mittel aus 2 Beobacht.
<i>x</i>	<i>t</i>	<i>t</i>
0	83,3	61,3
2	46,2	34,5
4	26	19,2
6	15,5	11,5
8	8,7	6,8
10	5	3,5

VIII. Legirung Zinn - Wismuth $\frac{3}{1}$.

Die Stange war ebenso wie die folgenden Stangen in einer Glasmöhre geschmolzen und nicht versilbert. Ihre Dicke betrug 5,6^{mm}. Die Legirung enthielt 3 Theile Zinn und 1 Theil Wismuth.

	I. Mittel aus 2 Beobacht.	II. Mittel aus 2 Beobacht.
<i>x</i>	<i>t</i>	<i>t</i>
0	78,1	82,5
1	51,2	54,5
2	34	36
3	22,7	24,5
4	15,4	17
5	10,8	12
6	7,3	8,5
7	5,1	6,2
8	3,4	3

IX. Legirung Zinn - Wismuth $\frac{1}{1}$.

Dicke der Stange 5,8^{mm}. Die Legirung bestand aus gleichen Gewichtstheilen Zinn und Wismuth.

	I. Mittel aus 2 Beobacht.	II. Mittel aus 2 Beobacht.
<i>x</i>	<i>t</i>	<i>t</i>
0	63	74
1	36,2	42,8
2	21	24,9
3	13	14,5
4	8	8,6
5	5	4,9
6	3	3,2

X. Legirung Zinn-Wismuth $\frac{1}{3}$.

Dicke der Stange 5,5^{mm}. Die Legirung enthielt auf 1 Theil Zinn 3 Theile Wismuth.

x	Mittel aus 2 Beobacht.	
	<i>t</i>	
0	70,8	
1	29,9	
2	13,4	
3	6,1	
4	2,3	
5	1	

XI. Rose'sches Metallgemisch.

Dicke der Stange 6^{mm}. Die Legirung enthielt 1 Theil Zinn, 1 Theil Blei und 2 Theile Wismuth.

x	I. Mittel aus 2 Beobacht.		II. Mittel aus 2 Beobacht.	
	<i>t</i>		<i>t</i>	
0	68,5		92,8	
1	37,7		49	
2	20,6		27	
3	11,8		14,9	
4	6,8		8,4	
5	3,7		4,5	
6	—		2,5	

Setzt man in allen diesen Reihen die Temperatur des heißesten Punktes der Stangen gleich 100, und berechnet demgemäß die Temperaturen der übrigen Punkte derselben, so müssen sich hierfür aus den verschiedenen an derselben Stange angestellten Beobachtungen gleiche Werthe ergeben, wenn man voraussetzt, dass sich innerhalb der beobachteten Temperaturen die Wärmeleitungsfähigkeit der Stangen nicht ändert. Auf diese Art erhält man eine Controlle über die Richtigkeit der einzelnen Beobachtungsreihen. In der folgenden Tabelle sind die so berechneten Reihen zusammengestellt. In der Rubrik *q* sind die Quotienten verzeichnet, welche man erhält, wenn man in der als Mittel sich ergebenden Reihe mit der neben dem betreffenden *q* stehenden Temperatur *t* die Summen der darüber und darunter stehenden Temperaturen dividirt.

I. Kupfer						II. Kupfer-Zink $\frac{8}{1}$						IV. Kupfer-Zink $\frac{4,7}{1}$						
<i>x</i>	I.	II.	III.	Mittel	<i>q</i>	I.	II.	III.	IV.	Mittel	<i>q</i>	I.	II.	III.	IV.	Mittel	<i>q</i>	
0	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
2	74,4	74,7	72,0	73,7	2,112	58,3	59,5	60,5	58,7	59,2	59,2	58,7	59,2	59,2	59,2	59,2	59,2	
4	55,3	54,2	54,8	54,8	34,4	34,4	36,3	37,1	35,7	35,7	35,7	35,7	35,7	35,7	35,7	35,7	35,7	
6	42,9	41,9	40,5	41,4	2,070	21,6	22,2	22,6	21,6	22,0	22,0	21,6	22,0	22,0	22,0	22,0	22,0	
8	32,6	31,3	29,5	31,1	2,105	13,4	14,2	13,7	12,9	13,5	13,5	12,9	13,5	13,5	13,5	13,5	13,5	
10	25,3	24,1	22,8	24,1	2,017	2,017	2,017	2,017	2,017	2,017	2,017	2,017	2,017	2,017	2,017	2,017	2,017	
12	17,9	17,0	17,5	17,5	2,160	2,160	2,160	2,160	2,160	2,160	2,160	2,160	2,160	2,160	2,160	2,160	2,160	
					Mittel: 2,094												Mittel: 2,268	
III. Kupfer-Zink $\frac{6,5}{1}$						IV. Kupfer-Zink $\frac{4,7}{1}$						V. Messung $\frac{2,1}{1}$						
<i>x</i>	I.	II.	III.	IV.	Mittel	<i>q</i>	I.	II.	III.	IV.	Mittel	<i>q</i>	I.	II.	III.	IV.	Mittel	<i>q</i>
0	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
2	61,6	62,3	60,9	60,9	61,4	2,263	61,8	65,3	62,4	62,5	62,5	62,5	62,5	62,5	62,5	62,5	62,5	
4	39,0	39,4	37,8	39,6	39,0	2,217	38,2	39,6	40,3	40,3	40,3	40,3	40,3	40,3	40,3	40,3	40,3	
6	24,4	25,1	24,2	25,7	24,8	2,230	24,2	25,5	24,9	24,9	24,9	24,9	24,9	24,9	24,9	24,9	24,9	
8	16,0	16,7	15,6	16,9	16,3	16,3	16,2	16,4	15,5	15,5	15,5	15,5	15,5	15,5	15,5	15,5	15,5	
10																		
																	Mittel: 2,234	

V. Messing $\frac{2,1}{1}$

x	I			II			III			Mittel			q		
	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t
0	100	100	100	61,1	61,7	100	59,9	2,242	60,6	100	59,9	2,279	100	100	100
2	57,7	61,1	61,7	33,5	35,1	34,3	2,353	36,1	36,5	2,264	55,5	56,3	55,9	2,351	
4	34,3	33,5	35,1	20,3	22,6	20,8	2,269	23,5	21,9	2,247	31,2	31,3	31,3	2,384	
6	20,3	19,5	22,6	13,4	14,3	12,9	2,248	14,7	14,3	2,193	18,6	18,7	18,7	2,246	
8	13,4	11,0	10,1	6,8	8,2	9,3	2,278	9,0	9,1	2,245	10,4	11,1	10,7	2,483	
10	7,9										6,0		6,0	Mittel: 2,366	

VIII. Zinn-Wismuth $\frac{3}{1}$

x	I			II			Mittel			q = $\frac{t_0 + t_4}{t_2}$			X. Zinn-Wismuth $\frac{1}{1}$		
	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t
0	100	100	100	65,6	65,8	100	57,4	33,6	33,6	57,6	33,6	33,6	100	100	100
1	65,6	66,0	65,8	43,6	43,6	2,753	2,753	20,6	19,6	20,4	20,4	20,4	42,2		
2	43,5	43,6	43,6	29,7	29,4	2,722	2,722	12,7	11,9	12,4	12,4	12,4	19,0	5,430	
3	29,1	29,7	20,6	19,7	20,2	2,564	2,564	7,9	6,6	7,2	7,2	7,2	3,224		
4	19,7	14,5	14,2	13,9	10,3	2,445	2,445	4,8	4,3	4,6	4,6	4,6	2,851	8,6	5,070
5	13,9	10,3	9,9	6,5	7,5	7,0	7,0							1,4	
6	9,4			4,3	3,6	4,0	4,0								
7	6,5														
8	4,3														

401

x	I			II			Mittel			q			I.			II.			Mittel			q		
	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t
0	100	100	100	59,9	2,242	60,6	100	59,9	2,279	55,5	56,3	55,9	2,351											
2	34,3	33,5	35,1	23,5	22,6	20,8	2,269	23,5	21,9	22,7	2,247	18,6	18,7	18,7	2,246									
4	20,3	19,5	22,6	14,3	12,9	12,9	2,248	14,7	14,3	2,193	10,4	11,1	10,7	2,483										
6	13,4	11,0	10,1	8,2			2,278	9,0	9,1	2,245	6,0			Mittel: 2,366										
8	7,9																							

Mittel: 5,250

Mittel: 3,140

XI. Rose's Metall.

x	I	II	Mittel	$q = \frac{t_0 + t_4}{t_2}$
t	t			
0	100	100	100	
1	55	52,8	53,9	
2	30,1	29,2	29,6	3,700
3	17,2	16,0	16,6	3,555
4	9,9	9,0	9,5	3,400
5	5,4	4,8	5,1	
			Mittel:	3,552

Aus den auf diese Weise gefundenen Quotienten q lassen sich die relativen Leistungsfähigkeiten c der Metalle für die Wärme nach den in der Abhandlung diese Ann. Bd. LXXXIX, S. 521 angeführten Formeln berechnen, wobei auf die verschiedene Dicke der Stangen Rücksicht zu nehmen ist. Um die vorliegenden Resultate mit den früheren in Uebereinstimmung zu bringen, ist die Leistungsfähigkeit des Kupfers gleich 73,6 angenommen. So ergab sich:

	q	c
Kupfer	2,094	73,6
Kupfer-Zink $\frac{8}{1}$	2,268	27,3
Kupfer-Zink $\frac{6,5}{1}$	2,234	29,9
Kupfer-Zink $\frac{4,7}{1}$	2,224	31,1
Messing $\frac{2,1}{1}$	2,278	25,8
Zink	2,245	28,1
Zinn	2,366	15,2
Zinn-Wismuth $\frac{3}{1}$	2,621	10,1
Zinn-Wismuth $\frac{1}{1}$	3,140	5,6
Zinn-Wismuth $\frac{1}{3}$	5,250	2,3
Rose's Metall	3,552	4,0

Bereits in der obigen Abhandlung ist erwähnt worden, dass geringe Änderungen der Quotienten q einen bedeu-

tenden Unterschied in den aus denselben berechneten Werten der Leistungsfähigkeiten bewirken. Auch werden jene Quotienten wesentlich geändert, wenn die eine oder die andere der beobachteten Zahlen nicht genau richtig ist. Da indes in diesem Falle, wenn der eine Quotient zu gross ausfällt, der folgende wiederum zu klein wird, so compen- siren sich die Fehler durch die Ziehung der Mittel der Quotienten zum grossen Theil. Mit Rücksicht hierauf, so wie im Anbetracht der bei den vorliegenden Berechnungen gemachten, aber jedenfalls nicht ganz richtigen, Annahme, dass die Leistungsfähigkeit innerhalb der beobachteten Temperaturgränzen sich nicht ändert, darf den berechneten Leistungsfähigkeiten keine allzugroße Genauigkeit zugeschrieben werden.

II. Leistungsfähigkeit für Elektricität.

Die elektrischen Leistungsfähigkeiten der Stangen wurden vermittelst der Compensationsmethode bestimmt. Die Stangen wurden zwischen zwei dicken kupfernen Klemmen *a* und *b* eingeschraubt. An die eine derselben *b* war ein Normalzinkdraht gelöthet, mit dem die Leistungsfähigkeiten der Stangen verglichen wurden. Die andere Klemme *a*, so wie das nicht verlöthete Ende *c* des Normaldrahtes waren durch einen Zoll lange und einen Millimeter dicke Kupferdrähte mit den Enden eines Platindrahtes von 823^{mm} Länge und 0^{mm},2 Dicke verbunden, der horizontal über einer Scale zwischen zwei Klemmen ausgespannt war. Auf der Scale bewegte sich auf einem Schlitten ein senkrechttes Messingblech, dessen obere amalgamirte Kante an dem Platindraht schleifte. Das Ende *c* des Normaldrahtes, so wie die Klemme *a* war dicht an der Einklemmungsstelle der Stange mit den Leitungsdrähten eines Daniell'schen Elementes verbunden. An das an dem Platindraht schleifende Messingblech so wie an die zwischen den Stangen und dem Normaldraht befindliche Klemme *b* war gleichfalls dicht an der Berührungsstelle mit den Stangen das eine und das andere Ende des Leitungsdrahtes des Spiegelgalvanometers angelöthet. Das

Messingblech wurde so lange am Platindraht verschoben, bis der Ausschlag des Spiegels am Galvanometer auf Null reducirt war. Da man die Widerstände der kurzen und dicken Kupferdrähte, welche die Klemme a und das Ende c des Normaldrahtes mit den Enden des Platindrahtes verbinden, gegen den Widerstand der Abschnitte des letzteren vom Messingblech bis zu seinen Enden vernachlässigen konnte, so durfte man das Verhältniss der Leistungsfähigkeiten des Normaldrahtes und der untersuchten Stangen dem Verhältniss jener Abschnitte des Platindrahts gleich setzen. Immerhin macht die Schwierigkeit, die Einklemmung der Stangen völlig fest und ohne Einführung eines besonderen Widerstandes herzustellen, bei der verhältnismässig grossen Dicke und Kürze und daher grossen Leistungsfähigkeit der Stangen, die Bestimmungen weniger genau, als sie mit längeren und dünneren Drähten ausgeführt werden könnten. Die Länge l des zwischen den Klemmen a und b befindlichen Theiles der Stangen betrug 486^{mm}. Zur Einspannung der schlechter leitenden, und kürzeren Stangen wurden die Klemmen auf 362^{mm} einander genähert. Die bei beiden Einstellungen erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle unter I und II verzeichnet. In derselben sind unter x die Abstände angegeben, in welchen das am Platindraht schleifende Messingblech von dem mit der Klemme a verbundenen Ende des Platindrahtes abstand. Da die ganze Länge des Platindrahts 823^{mm} betrug, so ist $823 - x$ die Länge des zur anderen Seite des Messingblechs liegenden Endes desselben. Giebt ferner d den Durchmesser der Stangen an, so entspricht der Werth $y = \frac{823 - x}{x} \cdot \frac{l}{d^3}$ der relativen Leistungsfähigkeiten der Stangen für die Einheit der Länge und Dicke, bezogen auf die Leistungsfähigkeit des Normaldrahtes als Einheit. Die Rubrik m enthält das Mittel der bei den Reihen I und II gefundenen Werthe y .

	\overbrace{x}		\overbrace{y}			m
	I.	II.	I.	II.		
	$l=486\text{mm}$	$l=362\text{mm}$				
Kupfer	230	186	5,22	5,16	5,19	
Kupfer-Zink $\frac{3}{1}$	264	472	1,70	1,63	1,665	
Kupfer-Zink $\frac{6,5}{1}$	408	371	2,14	1,91	2,02	
Kupfer-Zink $\frac{4,7}{1}$	413	374	2,01	1,81	1,91	
Messing $\frac{2,1}{1}$	460	406	1,665	1,65	1,657	
Zink	427	370	1,803	1,77	1,785	
Zinn	—	377	—	1,11	1,11	
Zinn-Wismuth $\frac{3}{1}$	—	555	—	0,589	0,589	
Zinn-Wismuth $\frac{1}{1}$	—	650	—	0,286	0,286	
Zinn-Wismuth $\frac{1}{3}$	—	743	—	0,129	0,129	
Rose's Metall	711	682	0,213	0,208	0,211	

Um die auf diese Weise erhaltenen Werthe mit den entsprechenden Werthen für die Wärmeleitung zu vergleichen und dabei die Fehler gleichmäßig zu vertheilen, wurde die Summe der elektrischen Leistungsfähigkeiten m gleich der Summe der Leistungsfähigkeiten für die Wärme c gesetzt, und hiernach die Werthe m umgerechnet. In der folgenden Tabelle sind die so berechneten Werthe verzeichnet.

	$\overbrace{\text{Leistungsfähigkeit für}}$		m
	$\overbrace{\text{Wärme}}$	$\overbrace{\text{Elektricität}}$	
Kupfer	73,6	79,3	
Kupfer-Zink $\frac{8}{1}$	27,3	25,5	
Kupfer-Zink $\frac{6,5}{1}$	29,9	30,9	
Kupfer-Zink $\frac{4,7}{1}$	31,1	29,2	
Messing $\frac{2,1}{1}$	25,8	25,4	

	Leitfähigkeit für	
	Wärme	Elektricität
Zink	28,1	27,3
Zinn	15,2	17,0
Zinn - Wismuth $\frac{3}{1}$	10,1	9,0
Zinn - Wismuth $\frac{1}{1}$	5,6	4,4
Zinn - Wismuth $\frac{1}{3}$	2,3	2,0
Rose's Metall	4,0	3,2

Mit Rücksicht auf die oben erwähnten Schwierigkeiten, welche in unseren Untersuchungen einer genaueren Bestimmung der Leitfähigkeiten in den Weg treten, dürften die vorliegenden Zahlenangaben wohl genügen, um folgende Resultate festzustellen:

1. *Die schon früher bei einer Reihe von Metallen gefundene Uebereinstimmung der Leitfähigkeiten für Wärme und Elektricität findet auch bei den Legirungen statt.*
2. *Die Leitfähigkeiten der Legirungen des Zinks und Kupfers sowohl für Wärme als auch für Elektricität, unterscheiden sich selbst bei einem bedeutenden Mehrgehalt an Kupfer nur wenig von der des schlechter leitenden Metalles, des Zinks. Die Legirungen des Zinns und Wismuths dagegen besitzen nahezu die aus ihrer atomistischen Zusammensetzung berechnete mittlere Leitfähigkeit.*

Einzelne Unregelmässigkeiten in den beobachteten Werten, so z. B. die verhältnismässig geringe Leitfähigkeit des Messings, dürften wohl, auch abgesehen von den Beobachtungsfehlern, auf die Einflüsse der Structur zurückzuführen seyn.

Basel, den 15. Juli 1859.

III. *Ueber einige Antimon-Verbindungen;*
von R. Schneider.

Im Folgenden theile ich die Resultate einiger Versuche mit, die schon vor längerer Zeit von Hrn. Kayser in meinem Laboratorium aufgenommen wurden, die aber erst jetzt von mir zum Abschluss geführt worden sind. Dieselben beziehen sich hauptsächlich auf das Verhalten des Schwefelantimons und des Antimonoxydes gegen Chlorantimon.

Wird in siedendes Chlorantimon fein pulverisiertes Schwefelantimon eingetragen, so erfolgt Lösung; diese ist, wenn das Chlorantimon ganz frei von Salzsäure war, nicht von Schwefelwasserstoff-Entwickelung begleitet. Zur Lösung von 1 Theil Schwefelantimon sind etwa 14 bis 15 Theile reines Chlorantimon erforderlich. Die Lösung ist lichtbraun gefärbt und erstarrt beim Erkalten unter Knistern und schwacher Temperaturerhöhung zu einer gelben, durch und durch krystallinischen Masse. Gießt man vor dem völligen Erstarren den noch flüssigen Theil ab, so gelingt es bisweilen, vollständig ausgebildete Krystalle blofszulegen. Dieselben gehören dem 2 u. 2 gliedrigen Systeme an: sie sind rhombische Prismen, deren Endflächen durch ein makrodiagonales Doma zugeschräft sind.

Diese Substanz zieht, gleich dem reinen Chlorantimon, mit grosser Begierde Feuchtigkeit aus der Luft an und zerfließt darin anfangs zu einer klaren, später zu einer trüben Flüssigkeit. Durch Zusatz von viel Wasser wird sie unter Abscheidung eines hellgelben Pulvers zersetzt. Bei anhaltendem Erhitzen wird sie zerlegt in sich verflüchtigendes Chlorantimon und zurückbleibendes schwarzes Schwefelantimon.

Behufs der Analyse wurde die Substanz mit mäfsig concentrirter Sodalösung digerirt, die Flüssigkeit nach dem Erkalten (während dessen sich etwas Kermes abschied) mit Essigsäure schwach angesäuert, zur Entfernung kleiner Men-

gen aufgelösten Antimons mit wenig Schwefelwasserstoff-Wasser versetzt und filtrirt. Aus dem Filtrat wurde, nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs durch schwefelsaures Eisenoxyd, das Chlor auf gewöhnliche Weise gefällt. Der Rückstand auf dem Filtrum, der sämmtliches Antimon enthielt, wurde durch Salzsäure zersetzt und die mit Weinstein-säure versetzte, verdünnte Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt. In dem erhaltenen Schwefelantimon wurde der Gehalt an Antimon durch Reduction im Wasserstoffstrom bestimmt.

Zur Bestimmung des Schwefels wurde die Substanz mit Salzsäure und chlorsaurem Kali behandelt und aus der mit Weinstein-säure versetzten verdünnten Lösung die Schwefelsäure durch Barytlösung gefällt.

In einigen Analysen wurde der Chlorgehalt durch titrirt Silberlösung und chromsaures Kali bestimmt.

Die erhaltenen Resultate waren folgende:

1. Hr. Kayser fand 54,20 Proc. Antimon, 43,88 Proc. Chlor (Mittel aus 3 Bestimmungen) und 1,92 Proc. Schwefel (Mittel aus 4 Bestimmungen).

2. 0,893 Grm. einer anderen Darstellung gaben 1,597 Grm. Chlorsilber = 0,395 Grm. = 44,23 Proc. Chlor.

3. 1,517 Grm. gaben 0,818 Grm. = 53,92 Proc. Antimon.

4. 2,289 Grm. (einer besonderen Darstellung) gaben 0,291 Grm. BaO, SO₃ = 0,0399 Grm. = 1,74 Proc. Schwefel.

Mittel aus den Analysen.				Gesamt.
von Kayser.				Mittel.
	I.	II.	III.	IV.
Sb	54,20		53,92	54,06
Cl	43,88	44,23		44,06
S	1,92			1,74
				1,83
				99,95

Das relative Verhältnis der Aequivalente ist hiernach fast genau = 1 (S) : 4 (Sb) : 11 (Cl).

Es ließe sich demnach die Zusammensetzung der fraglichen Substanz ausdrücken durch die Formel: 11 Sb Cl₃, Sb S₃. Diese ist indefs wenig wahrscheinlich. Ich gebe

der folgenden den Vorzug, weil sie einfacher ist und weil sie in zahlreichen Analogien Stützpunkte findet. Diese ist: $Sb_2S_3Cl_2$, $3Sb_2S_3Cl_2$. Ihr entsprechen folgende Zahlen:

			gefunden.
$4Sb = 481,2$	$54,1$ Proc. Antimon	$54,06$ Proc.	
$11Cl = 390,5$	$44,1$ " Chlor	$44,06$ "	
$1S = 16$	$1,8$ " Schwefel	$1,83$ "	
$887,7$	100	$99,95$	

Die fragliche Substanz könnte bezeichnet werden als:

Antimonsulfochlorid-Antimonchlorid.

Da reines, wasserfreies Antimonchlorid sich in absolutem Alkohol ohne Trübung auflöst, so lag die Vermuthung nahe, dass der vorigen Verbindung durch Behandeln mit absolutem Alkohol das Chlorantimon entzogen und ein Körper von der Zusammensetzung $Sb_2S_3Cl_2$ isolirt werden könnte. Diese Vermuthung hat sich nun zwar nicht bestätigt gefunden, es hat sich aber doch gezeigt, dass bei der Behandlung des obigen Präparates mit einem Ueberschuss von absolutem Alkohol eine andere Verbindung von Antimon, Chlor und Schwefel in einfachen Verhältnissen erhalten wird, die zu jener in einer bemerkenswerthen Beziehung steht.

Trägt man Antimonsulfochlorid-Antimonchlorid in einen Ueberschuss von absolutem Alkohol ein, so entsteht ein röthlich gelber amorpher Niederschlag, der nach dem vollständigen Auswaschen mit absolutem Alkohol (bei Luftabschlus) nach der Formel $SbClS_2$, $3Sb_2S_3$ zusammengesetzt ist. Der Alkohol nimmt dabei eine grofse Menge von Chlorantimon auf, außerdem aber auch etwas Schwefelantimon (vielleicht eine Verbindung von diesem mit jenem in bestimmten Verhältnissen), denn Zusatz von viel Wasser scheidet daraus einen *lichtgelben* Niederschlag ab, in dem nachweislich Schwefel enthalten ist.

Es ist durchaus nothwendig, sich bei der Darstellung dieses Präparats des *absoluten* Alkohols zu bedienen und das Auswaschen damit in verschlossenen Gefässen durch Decanthiren auszuführen. Enthält der Alkohol Wasser oder

hat er Gelegenheit, solches aus der Luft anzu ziehen, so geht basisches Chlorantimon mit in den Niederschlag ein und die Zusammensetzung desselben ist grossen Schwankungen unterworfen.

Die nach diesem Verfahren erhaltene Substanz stellt nach dem Trocknen ein stark abfärzendes, röthlich gelbes Pulver dar, etwa von der Farbe des Quecksilberoxydes. Es ist durchaus amorph und erscheint unter dem Mikroskop vollkommen homogen. In Berührung mit verdünnter Salzsäure wird es in einigen Tagen so zersetzt, dass schwarzes krystallinisches Schwefelantimon sich ausscheidet, während Chlorantimon in Lösung tritt. Weit schneller erfolgt diese Veränderung beim Erwärmen. Kochende concentrirte Salzsäure zersetzt und löst die Substanz vollständig unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Beim Erhitzen unter Luftabschluss zersetzt sie sich in sich verflüchtigendes Chlorantimon und zurückbleibendes schwarzes Schwefelantimon.

Die Analyse dieser Substanz ist ebenso ausgeführt worden wie die der vorigen Verbindung. Die dabei erhaltenen Resultate waren folgende:

1. 1,0015 Grm. (bei 100° getrocknet) gaben 0,208 Grm. Chlorsilber = 0,0515 Grm. = 5,14 Proc. Cl und 0,694 Grm. = 69,29 Proc. Antimon

2. 0,421 Grm. gaben 0,0255 Grm. Schwefel und 0,586 Grm. BaO, SO₃ = 0,0805 Grm. Schwefel; also zusammen 0,106 Grm. = 25,18 Proc. Schwefel.

3. 0,2705 Grm. gaben 0,060 Grm. AgCl = 0,01484 Grm. = 5,49 Proc. Chlor.

4. 1,052 Grm. (einer anderen Darstellung, gleichfalls bei 100° getrocknet) gaben 0,231 Grm. AgCl = 0,057 Grm. = 5,41 Proc. Chlor.

In übersichtlicher Zusammenstellung also:

	I.	II.	III.	IV.	Mittel
Sb	69,29				69,29 Proc.
S		25,18		25,18	"
Cl	5,14		5,49	5,41	5,34

Diese Zahlenverhältnisse finden ihren einfachsten Aus-

druck in der Formel: $SbClS_2$, $3SbS_3$. Dieser entsprechen folgende Werthe:

			Gefunden.
$4Sb = 481,2$	69,41 Proc. Antimon	69,29	
$11S = 176$	25,53 " Schwefel	25,18	
$1Cl = 35,5$	5,16 " Chlor	5,34	
$692,7$	100,00	99,81	

Die Constitution dieser Verbindung ist also der der vorigen analog, nur dass der Schwefel durch Chlor und das Chlor durch Schwefel vertreten ist. Sie kann bezeichnet werden als

Antimonchlorosulfuret - Antimonsulfuret.

Körper von ähnlicher Zusammensetzung scheinen vorübergehend gebildet zu werden bei der partiellen Fällung saurer Auflösungen von Antimonchlorid durch Schwefelwasserstoff. Duflos¹⁾ erhielt auf diese Weise einen solchen mit 5,242 Proc. Chlor und gab ihm die Formel $SbCl_3$, $10SbS_3$. Es möchte indes sehr schwierig seyn, auf diesem Wege Verbindungen von constanter Zusammensetzung darzustellen.

Gleich dem Schwefelantimon löst sich Antimonoxyd in siedendem Chlorantimon auf, etwa 1 Theil von jenem in 15 Theilen von diesem. Die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer perlgrauen, vollkommen krystallinischen Masse. Diese scheint nach der Formel $SbOCl_2$, $3SbCl_3$ zusammengesetzt zu seyn. Es geben nämlich bei der Analyse 1,706 Grm. derselben 3,032 Grm. Chlorsilber = 0,750 Grm. = 43,96 Proc. Chlor und 0,934 Grm. = 54,75 Proc. Antimon.

Der Formel $SbOCl_2$, $3SbCl_3$ entsprechen folgende Zahlen:

			Gefunden.
$4Sb = 481,2$	54,71 Proc. Antimon	54,75 Proc.	
$11Cl = 390,5$	44,41 " Chlor	43,96 "	
$1O = 8$	0,88 " Sauerstoff		
$878,7$	100,00	99,81	

1) Schweigg. Journ. Bd. 67, S. 269.

Die Verbindung ist also der Eingangs beschriebenen schwefelhaltigen analog zusammengesetzt und könnte bezeichnet werden als:

Antimonoxychlorid-Antimonchlorid.

Gegen absoluten Alkohol verhält sie sich indefs jener nicht entsprechend: sie wird dadurch zersetzt unter Abscheidung eines weissen gelatinösen Niederschlages, der nach dem vollständigen Auswaschen (mit Alkohol) und Trocknen ein grauweisses amorphes Pulver darstellt, dessen Zusammensetzung sich durch die Formel $Sb Cl_2 O$, $3 Sb O_3$ ausdrücken lässt. Diese Substanz ist also identisch mit dem sogenannten Algarothpulver, dem man gewöhnlich die Formel $Sb Cl_3$, $5 Sb O_3$ giebt.

1,207 Grm. derselben gaben bei der Analyse:

0,568 Grm. Chlorsilber = 0,140 Grm. = 11,59 Proc.
Chlor und 0,919 Grm. = 76,14 Proc. Antimon.

Der Formel $Sb Cl_2 O$, $3 Sb O_3$ entsprechen folgende Zahlen:

			Gefunden.
4 Sb =	481,2	76,11 Proc. Antimon	76,14 Proc.
10 O =	80	12,65 " Sauerstoff	
2 Cl =	71	11,24 " Chlor	11,59 "
	632,2.	100.	

Man könnte demnach diese Substanz *Antimonoxychlorid-Antimonoxyd* nennen.

Die Zusammensetzung der hier beschriebenen Verbindungen hat auf den ersten Blick etwas Ungewöhnliches; indefs fehlt es nicht an Analogien für dieselben.

Kürzlich hat William Wallace¹⁾ Substanzen dargestellt, die von ihm als chlorarsenige, jodarsenige und bromarsenige Säure bezeichnet worden sind. Die jodarsenige Säure konnte im isolirten Zustande nicht dargestellt werden; dagegen wurde beim langsamen Erkalten einer wässerigen

1) *Phil. Mag.* T. 16, p. 358 u. T. 17, p. 122.

Lösung von Jodarsen eine Verbindung erhalten, die nach der Formel AsJO_2 , 3AsO_4 zusammengesetzt war. Lässt man in dieser Formel As, J und O durch entsprechende Mengen von Sb, Cl und S vertreten, so erhält man die Formel:



Dies ist die Formel der oben als Antimonchlorosulfuret-Antimonsulfuret bezeichneten Verbindung. Das erste Glied dieser Verbindung (SbClS_2) ist bis jetzt nicht für sich erhalten worden; an der Existenz desselben kann indes um so weniger gezweifelt werden, als die Zusammensetzung zahlreicher bekannter Verbindungen in einer ähnlichen Formel ihren einfachsten Ausdruck findet. Ich rechne dazu, außer der chlor- und bromarsenigen Säure (AsClO_2 und AsBrO_2) von Wallace, eine große Zahl jener Substanzen, die Berzelius als basische oder schwefelbasische Chloride (res. Jodide) bezeichnet hat.

Die bisher gebräuchlichen Formeln für das basische Chlor- und Jod-Wismuth:



lassen sich vereinfacht auch so schreiben:



Die vor einigen Jahren von mir ¹⁾ als schwefel- und selenbasisches Chlorwismuth beschriebenen Verbindungen:



können in entsprechender Weise vereinfacht werden:



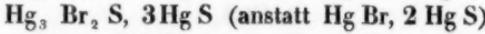
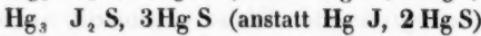
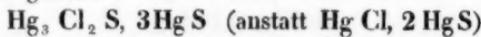
Diese vereinfachten Formeln geben über das chemische Verhalten der betreffenden Substanzen weit bessere Auskunft als die älteren. Sie lassen es z. B. nicht unerklärt, weshalb jene Körper durch kaltes Wasser gar nicht verändert werden, was doch, wenn BiCl_3 als solches darin enthalten wäre, wahrscheinlich der Fall seyn würde; sie

1) Pogg. Ann. Bd. 93, S. 464 u. Bd. 94, S. 628,

lassen die einen als Wismuthoxyd, die anderen als Schwefelwismuth erscheinen, in dem ein Theil des Sauerstoffs resp. Schwefels durch Chlor oder Jod vertreten ist, ohne daß dadurch im allgemeinen Character etwas geändert worden wäre. In der That ist das sogenannte schwefelbasi sche Chlorwismuth (nicht minder die entsprechende Selen-Verbindung) in seinen äuferen Eigenschaften und seinem ganzen Verhalten dem Schwefelwismuth sehr ähnlich, während es mit dem Chlorwismuth auch nicht entfernt verglichen werden kann. Die Formeln Bi Cl S_2 und Bi Cl Se , werden hiernach gerechtfertigt erscheinen.

Schreibt man die Formel des sogenannten Algarothpulvers $\text{Sb Cl}_2 \text{O}_3$, 3Sb O_3 , wie es oben geschehen ist, so trägt man damit, meiner Ansicht nach, dem Character dieser Substanz weit mehr Rechnung als durch die bisherige Formel: Sb Cl_3 , 5Sb O_3 , die sich mit dem Verhalten der Substanz, durch kaltes Wasser nicht verändert zu werden, wenig in Einklang befindet.

Ich bin aus ähnlichen Gründen geneigt, den Verbindungen, die, wie H. Rose¹⁾ gezeigt hat, bei der partiellen Fällung von Quecksilberchlorid (Jodid-Bromid) durch Schwefelwasserstoff, oder wie ich²⁾ später beobachtet habe, auch beim Auflösen von Schwefelquecksilber in schmelzendem Quecksilberchlorid (Jodid-Bromid) erhalten werden, anstatt des bisher bräuchlichen den folgenden formularischen Ausdruck zu geben:



Bekanntlich wird der ersten dieser Verbindungen durch kochendes Wasser, ja selbst durch kochende Salz- und Salpetersäure kein Quecksilberchlorid entzogen; dies möchte demnach schwerlich als solches darin enthalten seyn. Durch Königswasser dagegen wird die Verbindung zersetzt und sie schließt sich in diesem Verhalten dem Schwefelqueck-

1) Pogg. Ann. Bd. 13, S. 59.

2) Pogg. Ann. 1855 Maiheft.

silber eng an. Als solches, in dem ein Theil des Schwefels durch Chlor vertreten ist, erscheint die Verbindung in der von mir vorgeschlagenen Formel. Es ist beachtenswerth, dass das erste Glied dieser Formel ($Hg_3 Cl_2 S$) dem ersten Gliede der Formel des Algarothpulvers ($Sb Cl_2 O$) analog ist. Der O dieser letzteren ist durch die aequivalente Menge S und das dreiatomige Radical Sb durch 3 Aequivalente des einatomigen Radicals Hg vertreten.

Der Formel des Algarothpulvers ($SbCl_2O$, $3SbO_3$) schließen sich als analoge Verbindungen an das Antimonsulfochlorid-Antimonchlorid ($SbCl_2S$, $3SbCl_3$) und das Antimonoxychlorid-Antimon-

chlorid (SbCl₂O, 3SbCl₃). Wollte man sich der Anschauungsform eines mechanischen Typus (im älteren Sinne des Worts) bedienen, so könnte man von bekannten Verbindungen folgende auf einen solchen beziehen:

As JO_3 , 3 As O_3
 Sb ClS_2 , 3 Sb S_3
 Sb Cl_2O , 3 Sb O_3
 Sb Cl_2O , 3 Sb Cl_3
 Sb Cl_2S , 3 Sb Cl_5

Ich zweifle nicht, dass zahlreiche Substanzen erhalten werden können, die sich dieser Reihe anschliessen.

Berlin, im Juli 1859.

IV. *Widerlegung der Einwürfe R. Blum's gegen die paramorphe Natur des Spreusteins (Paläo-Natroliths), nebst einigen neueren Beobachtungen über dieses Mineral; von Th. Scheerer.*

Obwohl Blum¹⁾, in Folge der von mir über diesen Gegenstand beigebrachten Thatsachen²⁾, theils sich nunmehr davon überzeugt hat, theils es nicht widerlegen kann:

- a) dass die im Norwegischen Zirkonsyenit eingewachsenen Spreusteinkristalle, gegen Blum's frühere Behauptung, die äußere Gestalt des Eläolith *nicht* an sich tragen;
- b) dass deren äußere Form in einigen Winkeln Ähnlichkeit mit der Feldspathform besitzt, in andern Winkeln aber erheblich davon verschieden ist;
- c) dass ein analoges Form-Verhältnis, sowohl in Bezug auf Ähnlichkeit als Verschiedenheit, auch zwischen Spreenstein und Hornblende stattfindet;
- d) dass der Annahme einer pseudomorphosen Entstehung der Spreusteinkristalle aus Feldspath- (oder aus Hornblend-) Krystallen, unter anderen damit nicht verträglichen Erscheinungen, der Umstand entgegentritt: Dass die Spreusteinkristalle mit Feldspath (sowie auch mit Hornblende), innig verwachsen, ja vollständig darin eingewachsen vorkommen,

so hat der genannte Forscher gleichwohl in einigen, neuerlich von ihm angestellten Beobachtungen hinreichende Veranlassung zu finden geglaubt, an seiner Ansicht von der pseudomorphosen Bildung der Spreukristalle, d. h. von der allmählichen chemischen Veränderung betreffender Krystalle durch wässrige Infiltration, festhalten zu können.

Die Beobachtungen, welche Blum den obigen, von mir

1) Diese Ann. Bd. 105, S. 133 bis 144.

2) Ebendaselbst Bd. 89, S. 26 bis 38, Bd. 91, S. 385 bis 387 und Bd. 93, S. 95 bis 99.

bei Anwendung eines Materials von mehr als 60 Spreusteinkrystallen¹) ermittelten, Thatsachen entgegenstellt, sind folgende:

- α) Blum besitzt »einen kleinen Spreusteinkrystall, dessen Winkel 120° betragen und in dem noch ein Kern von *Eläolith* vorhanden ist.« Er bemerkt hierbei selbst: »Die übrigen Krystalle gehören allerdings einem anderen Systeme an, und können nicht *Eläolith* gewesen seyn.«
- β) Er besaß ein etwa 1 Zoll langes und $\frac{1}{2}$ Zoll im Durchmesser haltendes Bruchstück eines Spreusteinkrystalls, in welchem sich ein Kern von einem feldspathähnlichen Minerale befand. Durch Zerschlagen desselben und Abtrennen des Kerns von dem damit sehr fest verwachsenen Spreustein ward dieses Mineral isolirt, und zeigte nach einer von Dr. Carius damit vorgenommenen chemischen Analyse, annähernd die Zusammensetzung eines Oligoklases.
- γ) Natrolith von spreusteinähnlichem Habitus kommt, worauf hingewiesen wird, auch in Gesteinen vor »in denen Jedermann (?) dessen Bildung auf wässrigem Wege anerkennen wird.« Ein solcher Natrolith bildet nämlich kleine eingesprengte Partien in den dolomitischen Gesteinen von Oberschaffhausen am Kaiserstuhl im Breisgau, von Eichelsachsen im Vogelsgebirge und von der Pflasterkaute bei Marksuhl; noch ausgezeichneter wird er in den Phonolithen von Aussig in Böhmen und Hohentwiel im Högau angetroffen.
- δ) Natrolith von normalem Habitus, aufgewachsene rhombische Krystalle bildend, findet sich, als sogenannter Brevicit »in ebendemselben Zirkonsyenit, in welchem der Spreustein vorkommt. Scheerer erwähnt desselben nicht, er scheint ihm ein unbequemer Gast zu seyn, und so erfahren wir denn nicht, ob derselbe eingewandert oder aborigin sey.«

Diese vier Thatsachen, α bis δ, bilden die ganze oppo-

1) Diese Ann. Bd. 93, S. 95.

sitionelle Streitmacht, mit welcher Blum nicht etwa bloß gegen den Paläo - Natrolith, sondern gegen alle Mineral-Paramorphosen und den gesamten Plutonismus ins Feld rückt! Wir werden nicht nöthig haben, unseren Gegner auf so ausgedehntem Terrain zu bekämpfen, sondern können den Streit schon auf dem Gebiete des Spreusteins zu Ende führen. In Bezug auf dieses Mineral zieht Blum folgende Schlüsse aus den Thatsachen α bis δ .

Die im Norwegischen Zirkonyenit eingewachsenen Spreusteinkrystalle seyen, zufolge der Beispiele β und α , Pseudomorphosen gewöhnlicher Art, und zwar grössttentheils aus Oligoklas, mitunter aber auch aus Eläolith entstanden. Die Bildung dieser Pseudomorphosen durch wässerige Infiltration werde durch die beiden Arten des Natrolith-Vorkommens δ und γ , und aufserdem dadurch unterstützt, dass normale Krystalle des gewöhnlichen Natroliths in der Nachbarschaft der Spreusteinkrystalle angetroffen werden (δ).

Wir wollen vorläufig die Richtigkeit dieser Schlüsse nicht näher prüfen, sondern zunächst ermitteln, zu welchem Resultat wir gelangen, wenn wir, die Blum'schen Ansichten vorläufig adoptirend, uns von denselben durch das Gebiet des Norwegischen Zirkonyenits leiten lassen.

1. Angenommen, die Spreusteinkrystalle wären Pseudomorphosen nach Oligoklas, und diess würde sich auf sämmtliche von mir untersuchte Krystalle dieser Art beziehen, so müfsten ursprünglich Oligoklas-Krystalle im Feldspat (Mikroklin) des Zirkonyenits eingewachsen gewesen seyn. Dass in manchen Silicatgesteinen zwei verschiedene Feldspäthe neben einander vorkommen, ist eine erwiesene Thatsache. Dass Krystalle der einen Feldspathart in einer anderen Feldspathart eingewachsen seyn können, davon hat uns neuerlich Breithaupt¹⁾ einen interessanten Beleg im sogenannten Syenitporphyr von Altenberg gegeben, dessen Pegmatolith-Partien mitunter Oligoklas-Individuen enthalten, wobei Feldspäthe aber stets »in regelmässiger Weise

1) Berg- und hüttenm. Zeitung, Jahrg. 1858, S. 12.

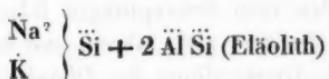
mit einander verwachsen aufzutreten. Dafs jedoch Feldspathkrystalle mit *regellosen Axenrichtungen* in einem anderen Feldspathe vorkommen, hat man bisher nirgends beobachtet. In dieser regellosen Beziehung befinden sich aber, wie von mir an zahlreichen Belegstücken ermittelt wurde, die Spreusteinkrystalle zu dem umgebenden Feldspath (Mikroklin). Blum's Ansicht würde uns also nöthigen, anzunehmen: dafs zwei homöomorphe und überhaupt in jeder Beziehung so nahe mit einander verwandte Mineralien, wie die beiden Feldspathspecies Oligoklas und Mikroklin, aus ihrem ursprünglichen Gemenge ganz unabhängig von einander *kristallisiert* wären, was ebenso unwahrscheinlich *a priori*, wie ohne Stützpunkt *a posteriori* ist.

2. Wenn schon die Behauptung des Auftretens regellos eingewachsener Oligoklas-Krystalle im Kali-Natron-Feldspath (Mikroklin) eine starke Zumuthung an unseren mineralogischen Glauben genannt werden muss, so wird diese Zumuthung noch gesteigert, indem wir es ruhig hinnehmen sollen: dafs jene Oligoklas-Krystalle durch einen Infiltrationsproceſs vollständig in Natrolith (Spreustein) umgewandelt wurden, während sich der umgebende Mikroklin, durch welchen die infiltrirte Flüssigkeit ihren Weg nehmen musste, nicht im mindesten dabei veränderte!

3. Durch den erwähnten kleinen Krystall (α) sollen wir es nun außerdem noch für erwiesen halten, dafs nicht bloſ Oligoklas, sondern in einigen Fällen auch Eläolith in Natrolith umgewandelt worden sey. Sowohl aus



als aus



soll entstanden seyn



In Betreff des Oligoklases hätte dies geschehen müssen 1) durch *Verlust* von 1 Atom Si 2) durch Austausch von K gegen Na und 3) durch Aufnahme von 2 Atome H. Man müßte sich diesen Proces also gewissermaßen durch eine *Infiltration von Natronlauge* versinnlichen, welche eine *Defiltration von kieselsaurem Natron und Kali* zur Folge hatte.

In Betreff des Eläolith dagegen ist keine einfachere Aufnahme möglich als 1) die *Aufnahme von 1 At. Si*, 2) ebenfalls Austausch von K gegen Na und 3) Aufnahme von 2 Atomen H. Dies würde einer *Infiltration von kieselsaurem Natron* und einer *Defiltration von Natron und Kali* entsprechen.

Man ersieht hieraus, daß zur Umwandlung des Oligoklases in Natrolith, hinsichtlich der Kieselsäure, gerade die entgegengesetzte Bedingung erfordert wird, als zur Umwandlung des Eläoliths in Natrolith. Es ließe sich also nicht einmal mit *einer Wäsche* fertig werden, sondern man müßte zwei verschiedene Processe statuiren, Infiltration von Natron und von kieselsaurem Natron, von denen der eine nur den Oligoklas und der andere nur den Eläolith verändert hätte. Oder wollte man vielleicht annehmen, daß das vom Oligoklas defiltrirte kieselsaure Natron zugleich dem Eläolith infiltrirt worden sey? Solchenfalls wäre es unmöglich, daß Spreustein neben unverändertem Eläolith vorkommen könnte; denn das vom Oligoklas defiltrirte kieselsaure Natron hätte ja eben auch den Eläolith in Spreustein umwandeln müssen. Dem gänzlich widersprechend findet man sehr häufig vollkommen frische und unveränderte Eläolithpartien unmittelbar neben Spreustekristallen von der gewöhnlichen, oligoklasähnlichen Form. Lassen wir auch von den zwei Behauptungen Blum's zu seinem eigenen Besten, die eine ganz fahren, und beschränken uns darauf, bloß die Umwandlung des *Oligoklases* in Betracht zu ziehen, so bleiben die unter 1 und 2 angeführten Widersprüche übrig, und wir werden außerdem noch die für einen Chemiker schwer begreifliche Natron- oder Soda-

Infiltration annehmen müssen, welche, bei ihren erstaunlichen und durchgreifenden Wirkungen auf den Oligoklas, ganz und gar keinen Einfluss auf den Mikroklin, den Glimmer, die Hornblende und viele andere Mineralien des Zirkonsyenits ausgeübt hätte.

Diese Betrachtungen dürften gewifs hinreichend seyn, zu zeigen, dass der von uns versuchsweise eingeschlagene Weg rein *ad absurdum* führt; woraus folgt, dass entweder die Blum'schen Schlüsse oder die Prämissen zu denselben unrichtig seyn müssen.

Der Hauptpunkt, von welchem Blum bei seinen Schlüssen ausgeht, besteht in der *angeblichen* Identität der äusseren Gestalt der Spreustein-Krystalle und der Krystallform des Oligoklases. Genaue Winkelmessungen in dieser Beziehung hat Blum selbst nicht angestellt, oder wenigstens nicht mitgetheilt. Er begnügt sich, einen älteren Ausspruch Dauber's¹⁾ zu citiren, der sich aber kaum zu Gunsten jener Identität verwenden lässt. Dauber erklärt nämlich: dass, wiewohl die Form der Spreustein-Krystalle im Ganzen Uebereinstimmung oder doch eine gewisse Aehnlichkeit mit Feldspath zeige, die Frage in Betreff einer wirklichen Identität nur durch Messung besser ausgebildeter Krystalle entschieden werden könne, als ihm bis dahin zu Gebote standen. Derartige vollkommnere Krystalle waren es nun, welche ich meinen oben citirten Messungen zu Grunde legte. Die an den citirten Stellen darüber mitgetheilten Resultate stehen noch heute in unwiderlegter Thatsächlichkeit da. Nichtsdestoweniger habe ich mir, Blum's leeren Behauptungen gegenüber, die Mühe nicht verdriessen lassen, einen grossen Theil dieser Messungen vor Kurzem zu wiederholen und die daraus abgeleiteten Folgerungen von Neuem zu prüfen. Ich habe dabei keinen von mir begangenen Irrthum entdecken können: Die Krystallform des Spreusteins ist und bleibt eine von der des Oligoklases wesentlich verschiedene, obwohl zwischen beiden gewisse Aehnlichkeiten

1) Diese Ann. Bd. 92, S. 251.

stattfinden. Es genügt in dieser Beziehung, auf folgende Verhältnisse aufmerksam zu machen.

Die Form der Spreusteinkrystalle gewinnt nur dadurch einige Aehnlichkeit mit der Feldspathform, daſs man beim Spreustein eine *gewisse Combination auswählt* und sie mit der Feldspath-Combination $\propto P.P.0P.$ ($\propto P\propto$) vergleicht. Jedoch selbst in diesem *günstigsten* Falle weicht der Neigungswinkel der Hauptaxe zur Klinodiagonale bei beiden Mineralien um etwa 10° ab, indem er beim Oligoklas gegen 116° , beim Paläo-Natolith nur $105\frac{1}{2}^{\circ}$ beträgt. Ziehen wir aber auch die zahlreichen anderen Combinationsflächen beim Paläo-Natolith¹⁾ in Betracht, so häufen sich die charakteristischen Unterschiede zwischen beiden Krystallformen, und wir finden Flächen an dem Spreustein, die bisher an keiner Feldspathspecies beobachtet wurden. Ich begnüge mich hievon ein senkrechttes Prisma $\propto Pn$ zu nennen, an welchem $n > 1$; also ein *noch stumpferes Prisma als $\propto P$* , und zwar mit einem Winkel von 136° . Ueber solche Winkel-Differenzen (und gänzliche Combinations-Verschiedenheiten!) sucht Blum dadurch hinwegzukommen, daß er dieselben für »eine Folge des Umwandlungs-Pro-cesses« beim Spreustein erklärt. Zur Unterstützung dieser originellen Ansicht bezieht er sich auf eine, bei der Form-Vergleichung der Pseudomorphosen des Prosopits von Schlaggenwalde mit denen von Altenberg, von mir selbst gethane Aeußerung: es könne zum Theil eine verschiedene Ausbildungsschärfe der pseudomorphen Gestalt an solchen Differenzen Schuld seyn. Abgesehen davon, daß es sich hier bloß um Differenzen von 4° , nicht aber von 10° und 16° handelte, so ist überdiſs der Fall beim Prosopit gar nicht vergleichbar mit dem beim Paläo-Natolith. Zunächst deswegen nicht, weil jene Schlaggenwalder und Altenberger Pseudomorphosen jedenfalls nicht von ein und demselben Mineral herühren, sondern von zwei einander verwandten Mineralien, die wohl eine ähnliche, aber keineswegs eine identische Krystallform hatten. Demnächst aber bilden die

1) Diese Ann. Bd. 93, S. 95 bis 99.

Schlaggenwalder Prosopit-Pseudomorphosen aufgewachsene, freistehende Krystalle, in Gangräumen gebildet, wo sie mancherlei verändernden Einflüssen ausgesetzt waren, und daher auch meist mit rauher, sogar *inkrustirter* Oberfläche angetroffen werden; während die Altenberger Prosopit-Pseudomorphosen, innerhalb des sie umgebenden Eisenglanzes, worin sie stets eingewachsen sind, ihre ganze Formsschärfe beibehalten. Dafs unvollkommne Krystalle der ersten Art nur approximative Winkelmessungen zulassen und bei ihrer Vergleichung mit scharfen Krystallen der letzten Art Winkel-Differenzen von 4° ergeben können, liegt auf der Hand. Die im Mikroklin eingewachsenen Palao - Natrolith - Krystalle haben aber zum Theil dieselbe Schärfe wie die Altenberger Prosopit-Pseudomorphosen. Sie sind niemals aufgewachsen, sondern stets eingewachsen, und man kann die Winkel derselben eben so gut an ihnen selbst, wie an der von ihnen getrennten Mikroklinhülle messen. Die wiederholt und übereinstimmend an denselben beobachteten, wesentlichen Verschiedenheiten von der Oligoklasform lassen sich also nicht auf obige Weise hinwegdisputiren.

Gegen die Anwendung der Dauber'schen Messungen an Spreusteinkrystallen zu Gunsten der Blum'schen Hypothese, hat überdiess neuerlich Dauber selbst entschieden protestirt¹⁾). Nach seinen wiederholten Messungen finden sogar bei den Spreusteinwinkeln, welche noch die *meiste Aehnlichkeit* mit Oligoklaswinkeln haben, solche Abweichungen statt, dafs Dauber mit Recht davon sagt: »die Annäherung ist roh genug.« Was soll man nun erst von denjenigen Winkeln sagen, wo sich *vier- bis fünfmal so grosse Differenzen* ergeben!

Doch nicht bloß durch erhebliche Winkelverschiedenheiten und eigenthümliche Combinations-Gestalten zeigen sich die Spreusteinkrystalle wesentlich verschieden von Oligoklaskrystallen, sondern auch durch den gänzlichen Mangel einer der häufigsten Feldspathflächen, nämlich $P \propto (x)$, sowie durch ihre gewöhnliche Axen-Verlängerung in der Rich-

1) Diese Ann. Bd. 106, S. 501.

tung der Combinationskanten von P mit $\infty P \infty$. Die meisten Krystalle haben in dieser Richtung einen säulenförmigen bis stänglichen Habitus. Ich besitze deren, welche, obgleich an beiden Enden abgebrochen, über 8mal so lang als dick sind. Dieser eigenthümliche Habitus, bei dem Paläo-Natrolith normal, ist mir bisher von den Oligoklaskrystallen nicht einmal ausnahmsweise bekannt geworden.

Um uns einige dieser Verschiedenheiten vor Augen zu führen, habe ich den folgenden Figuren einen Oligoklaskrystall Fig. 1 und einen Spreusteinkrystall Fig. 2 neben einander gestellt, und zwar letzteren in derjenigen *ausgewählten* Combination, in welcher derselbe noch die *meiste* Aehnlichkeit mit Oligoklas besitzt. Die Flächen P und M befinden sich in beiden Krystallen in paralleler Lage. Die gewöhnliche säulenförmige oder stänglige Ausbildung der Spreusteinkrystalle in der Richtung der Combinationskanten von P mit ($\infty P \infty$) (von o mit M) ist in Fig. 2 einigermaßen angedeutet.

Fig. 1.

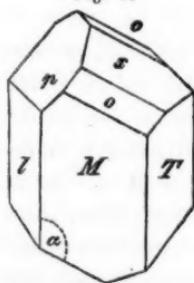
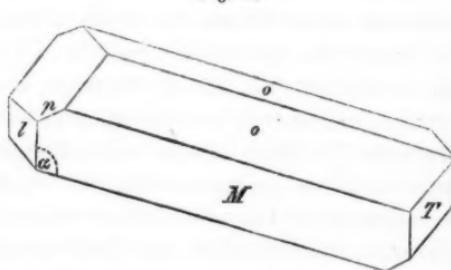


Fig. 2.



Beim Oligoklas $\alpha = 116^\circ$, beim Spreustein $\alpha = 105\frac{1}{2}^\circ$. Bei letzterem fehlt die Fläche $x = P \infty$ gänzlich. Von anderen wesentlichen Unterschieden war oben die Rede.

Nachdem es nun, sowohl von chemischer als von kystallographischer Seite, erwiesen ist: dass die Spreusteinkrystalle ebenso wenig Pseudomorphosen nach Eläolith als nach Oligoklas (oder irgend einem derartigen Feldspath) seyn können, so ist dadurch die Blum'sche Hypothese beseitigt, während die von mir für die paramorphe Natur

des Spreusteins aufgestellten Gründe nach wie vor in Wirklichkeit bleiben. Somit wäre der Hauptzweck dieses Aufsatzes erreicht; doch will ich mir erlauben, bei dieser Gelegenheit noch einige meiner neueren Beobachtungen über Paläo-Natrolith hinzuzufügen, durch welche vermehrte Einsichten in das Wesen dieses interessanten Minerals gewonnen und auch die letzten Zweifel an seine paramorphe Natur gehoben werden.

Beitrag I. Spreusteinkrystalle mit eingewachsenen fremden Mineralien. Krystalle mit fremden Mineraleinschlüssen waren in neuerer Zeit vielfach der Gegenstand der Beobachtung. Es sind dies großenteils der Pseudomorphose völlig unverdächtige Gebilde. Ich erinnere hierbei nur an die Glanzkobaltkrystalle (von Modum und Tunaberg) mit eingewachsenem Amphibol, Quarz u. s. w.; an die Turmalinkrystalle mit eingewachsenem Quarz und Feldspath; an die Epidotkrystalle mit Feldspath u. s. w. Mitunter bilden die eingeschlossenen Mineralien Kerne von relativ beträchtlichen Dimensionen innerhalb der einschließenden Krystalle. So findet man z. B. Turmalinkrystalle, durch deren fast ganze Länge ein Kern von Quarz oder Feldspath sich hinzieht, und zwar von demselben Quarz und Feldspath, in welchem die Krystalle eingewachsen sind. Eine gleiche Bewandtnis hat es mit manchen Spreusteinkrystallen, in deren Inneren Feldspath, Hornblende, Thorit, Polymygnit u. s. w. angetroffen werden. Die Feldspathkerne erreichen manchmal eine beträchtliche Grösse, ähnlich wie es bei jenen Turmalinkrystallen der Fall ist. Man überzeugt sich leicht, dass die Blätterdurchgänge dieses eingewachsenen (inneren) Feldspates in keiner gesetzmässigen Beziehung zu den Contouren des betreffenden Spreusteinkrystals stehen; wohl aber pflegen sie mit den Blätterdurchgängen des äusseren Feldspaths, der den Spreusteinkrystal unschliesst, parallel zu seyn. Dies führt einfach daher, dass — wie man an manchen Exemplaren beobachten kann — innerer und äusserer Feldspath an irgend einer Stelle des Spreusteinkrystals mit einander in Verbin-

dung stehen, oder doch gestanden haben. Die mineralogische Identität des eingewachsenen und des umschliessenden Feldspathes geht nicht allein aus ihrem durchaus gleichen äusseren Charakter hervor, sondern wird auch durch ihre gleiche chemische Zusammensetzung bestätigt, wie folgende von mir eingestellten Analysen darthun.

	(1)	(2)
Kieselsäure	66,03	65,68
Thonerde	19,17	19,53
Eisenoxyd	0,31	0,52
Kalkerde	0,20	0,22
Kali	6,96	6,93
Natron	6,83	7,11
Wasser (Glühverlust)	0,21	0,11
	99,71	100,10

Spec. Gew. = 2,583, nach Breithaupt. — 2,580 nach meiner Bestimmung.

(1) ist die Zusammensetzung des äusseren, (2) die des inneren Feldspathes. Beide stimmen so genau unter sich, wie mit der von C. G. Gmelin gefundenen Zusammensetzung des Mikroklin von Laurvig und Fredriksvärn über ein'), dass die vollkommene Identität dieser Feldspäthe des Norwegischen Zirkonyenits außer Zweifel steht.

Die hierdurch erwiesene Thatsache: *dass der als Matrix der Spreusteinkrystalle auftretende Feldspath (Mikroklin) mitunter zugleich auch als eingewachsener Kern in diesen Krystallen vorkommt*, weist bedeutsam genug darauf hin, wie unhaltbar eine Diagnose von Pseudomorphosen ist, welche sich blofs auf die in gewissen Krystallen vorkommenden fremdartigen Massen stützt.

1) Nach C. G. Gmelin:

Kieselsäure	65,90	—	65,18
Thonerde	19,46	—	19,98
Eisenoxyd	0,44	—	0,63
Kalkerde	0,27	—	0,48
Kali	6,55	—	7,02
Natron	6,14	—	7,08
Wasser	0,12	—	0,37

Beitrag II. Vorkommen des normalen Natroliths in der Gegend von Brevig. Seit mehreren Jahren sind schöne Natrolithkrystalle — ganz von der bekannten, normalen Beschaffenheit; farblos, durchscheinend bis durchsichtig, glasglänzend, spaltbar nach α P (91°); von der Länge eines Zolls und darüber — in bedeutender Anzahl durch Norwegische Mineralienhändler nach Deutschland gekommen. Viele davon sind abgebrochene grösere Individuen, andere bilden Krystall-Drusen oder eigentlich Krusten, an denen fast ohne Ausnahme das Gestein mangelt, auf welchem sie ursprünglich aufgewachsen waren. Als Fundort dieser Natrolithe wird stets kurzweg „Brevig“ angegeben. Bereits während der letzten Jahre meines Aufenthaltes in Norwegen (bis 1847) sah ich Krystalle dieser Art in einigen Sammlungen, konnte aber keine nähere Auskunft über deren Fundort erhalten. Nach Exemplaren, die ich davon in neuester Zeit erhielt, ist jedenfalls soviel ausgemacht, dass dieser Natrolith eine entschiedene Gangbildung ist. Er wurde auf den Wänden von Gesteinspalten — wahrscheinlich im Zirkonsyenit oder doch einer verwandten Gebirgsart — aus einer hier vorhandenen Solution krystallinisch abgesetzt. Ueber jene Gebirgsart vermag ich deswegen einstweilen nicht näher zu entscheiden, weil die beiden einzigen Stücke hiervon, die ich erst im vorigen Jahre durch Hrn. Zschaau erhielt, sich in einem so veränderten Zustande befinden, dass eine genaue Erkennung schwer fällt. Am unzweifelhaftesten lassen sich daran Zersetzungreste von Feldspath und allenfalls von Hornblende erkennen. Derselbe Natrolith, welcher auf einer Gangspalte dieses Gesteins sich in schönen Krystallen abgesetzt hat, ist zugleich in das Gestein selbst eingedrungen, hat dies mehr oder weniger zerstört und sich parasitisch darin angesiedelt. Aufser dem Natrolith kommt auch Flufsspath als inkrustirendes Mineral der Gangspalte vor. Beide Mineralien inkrustiren nicht bloß die Gangwände, sondern auch Bruchstücke von Krystallen, die sich in der Gangspalte befinden; so namentlich einen über 3 Zoll langen

und 1 Zoll breiten, zerbrochenen Krystall. In diesen ist der Natrolith ebenfalls eingedrungen und hat darin seine Säulchen und Nadelchen abgesetzt. Doch bei den beträchtlichen Dimensionen dieses Krystalls ist er nicht ganz seiner Herr geworden; der innere Theil desselben besteht aus noch ganz frischem Mineral, so dass eine genaue Analyse damit vorgenommen werden konnte, welche folgende Zusammensetzung ergab.

		Sauerstoff
Kieselsäure	55,31	28,71
Thonerde	22,88	10,70
Eisenoxyd	0,14	0,04
Kalkeerde	0,35	0,10
Magnesia	0,27	0,11
Natron	12,96	3,32
Kali	Spur	
Wasser	8,18	7,27
		<hr/> 100,09.

Dies ist die Mischung eines *Analcims*, dessen Sauerstoff-Proportion $\text{Si} : \text{Al} : \text{R} : \text{H} = 8 : 3 : 1 : 2 = 28,71 : 10,77 : 3,59 : 7,18$ in größter Schärfe mit der durch die Analyse gefundenen übereinstimmt; ein Resultat, welches auch durch die hexaëdrische Spaltbarkeit unseres Minerals bestätigt wird. Nichtsdestoweniger haben die Contouren des Krystalls, soweit sie sichtbar sind, nicht die mindeste Ähnlichkeit mit denen eines Analcimkrystalls. Unser Krystall ist, wie ich schon anführte, dreimal so lang als breit; er ist *säulenförmig*. Seine Contouren erinnern an Feldspath. Sollte hier eine zwiefache Pseudomorphose vor sich gegangen, zuerst Feldspath in Analcium und dann dieser theilweise in Natrolith verändert worden seyn? In der That gewinnt eine solche Annahme an Wahrscheinlichkeit durch genauere Beobachtung des, die Gangwände bildenden Seitengesteins. Die Reste des hier noch vorhandenen Feldspathes sind von Analcim umgeben und zum Theil davon durchdrungen.

Nichts kann wohl mehr für die Aboriginität und paramorphe Bildung der Krystalle des Paläo-Natrolith (Spreu-

steins) im Zirkonsyenit sprechen, als das hier eben beschriebene Auftreten des gewöhnlichen Natroliths in Gangspalten. Beide Vorkommnisse geben uns ein instructives Beispiel von den *Contrasten* einer *plutonischen Massen-* und einer *neptunischen Gang-Bildung*. Auf der einen Seite: Spreusteinkrystalle und Spreusteinmassen, ringsum eingewachsen in völlig frischem Feldspath und Amphibol; in solcher Weise meilenweit im ausgedehnten Bezirk des Zirkonsyenits verbreitet. Auf der anderen Seite: Gebilde gewöhnlichen Natroliths, auf Gangspalten und deren nächste Umgebung beschränkt, von dem ganzen Gefolge zerstörender und neckischer Guonen begleitet, die Feldspath und Hornblende entführen und dafür die Gangräume mit Analcim, Natrolith und Flußspath bekleiden. Wer Augen hat zu sehen, wird in diesen und zahlreichen analogen Beispielen überzeugende Thatsachen für die Wahrheit der plutonischen Theorie erblicken. Seitdem ich daher genauere Kenntniß besitze von dem interessanten Vorkommen des gewöhnlichen Natroliths in der Breviger Gegend, habe ich dasselbe stets als einen neugewonnenen Grund zu Gunsten des Plutonismus angeführt.

Dieß wird Mancher erinnern, dem ich meine Sammlung hierhergehöriger Mineralien zeigte; unter Anderen mein hochverehrter Freund, Geheimerath Mitscherlich, der mich im Jahre 1847 besuchte. In meinen früheren Abhandlungen über Spreustein konnte ich dieses Natrolith-Vorkommens aus dem einfachen Grunde nicht gedenken, weil ich so gut wie nichts davon wußte. Der Vorwurf, welchen mir Blum in seinem Einwande δ macht, als habe ich diese, für meine Ansichten so unzweideutig sprechende Thatsache geflissentlich verschwiegen, wird daher zu einer gegen Blum gerichteten Ironie! —

Es dürfte hier der geeignete Moment seyn, zu fragen: welche Art von Gebilde denn das 1 Zoll lange Bruchstück eines Krystals gewesen seyn mag, auf welches sich Blum in seinem Einwurfe β stützt? Ohne es gesehen, geschweige denn näher untersucht zu haben, läßt sich schwer urthei-

len, ob hier ein Krystall vorliege, der in die Kathegorie meines Beitrags I oder II gehört. Ich muß mich daher begnügen, auf einige eigenthümliche Umstände hierbei aufmerksam zu machen. Nach der Analyse von Carius bestand der, von einer jedenfalls spreusteinähnlichen Hülle umgebene Kern dieses Krystals aus

		Sauerstoff
Kieselsäure	60,39	31,35
Thonerde	24,81	11,63
Eisenoxyd	0,38	0,11
Kalkerde	2,45	0,73
Talkerde	0,78	0,31
Natron	8,54	2,19
Kali	1,75	0,30
		<hr/> 99,10.

Dies Sauerstoff-Verhältniß entspricht nur annähernd einem normalen Oligoklas, welcher $Si:Al:R = 9:3:1$ verlangt; während die Carius'sche Analyse gegeben hat $31,35:11,74:3,53$, welches als gleich angenommen werden kann mit $31,35:11,76:3,92 = 8:3:1$. Hiernach wäre dieser Feldspath kein Oligoklas, sondern ein *Andesin* ¹⁾). Allein weder Oligoklas noch Andesin sind durch Säuren aufschließbar, während Carius von diesem Minerale anführt, daß es »durch Erwärmung mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure vollkommen unter Abscheidung von *gallertartiger* Kieselsäure zerlegt« wurde. Ein solches Verhalten spricht mehr für einen Zeolith als für einen Feldspath. Wo wäre aber solchenfalls der Wassergehalt desselben geblieben? Sollte es ein Analcolm seyn, der auf irgend eine Weise seines Wassers beraubt wurde? Denken wir uns den Analcolm wasserfrei, dessen Zusammensetzung ich vorhin angab, so besteht derselbe aus:

1) v. Liebig, Wöhler und Poggendorff's Wörterbuch, Artikel Oligoklas.

Kieselsäure	60,18
Thonerde	24,89
Eisenoxyd	0,15
Kalkerde	0,38
Talkerde	0,30
Natron	14,10
	100,00

Kieselsäure- und Thonerde-Gehalt sind hier dieselben wie in unserem problematischen Mineral; nur sind in letzterem einige Procent Natron durch Kalkerde und Kali vertreten.

Auch der von Carius analysirte Spreustein, welcher die Hülle des räthselhaften Kernes bildete, hat eine ungewöhnliche Zusammensetzung, indem er etwa 3 Proc. mehr Wasser und 2 Proc. weniger Alkali enthielt, als bisher im Spreustein angetroffen wurden.

Beitrag III. Ursache der Farbe des Spreusteins. Restbestandtheil des Norwegischen Zirkonsyenits. Sehr selten kommt der Spreustein von rein weißer Farbe vor, fast immer ist er röthlich, bräunlich, braunroth oder röthlich braun gefärbt. In der Umgend von Sandfjord, Laurvig, Fredriksvärn, auf dem Festlande und den Inseln von Brevig fand ich bloß an ein Paar Punkten der letzteren Gegend schneeweissen Spreustein. Durch mikroskopische Untersuchung überzeugt man sich, daß nur der rein weiße Spreustein frei von mechanischen Einnemmungen ist, während die andern Varietäten mehr oder weniger eines pulverförmigen Körpers beigemengt enthalten, der das Pigment dieser Spreusteine bildet. Es ist mir gelungen, diese färbende Substanz abzuscheiden und einer näheren chemischen Untersuchung zu unterwerfen.

Während sowohl der weiße Spreustein wie der farblose krystallisierte Natrolith, auf die gewöhnliche Weise durch erwärmt Salzsäure aufgeschlossen, eine völlig homogene, fast durchsichtige Kieselgallerte geben, zeigt sich diese Gallerte bei den gefärbten Spreusteinen stets mehr oder weniger durch ein darin suspendirtes, undurchsichtiges Pulver getrübt. Allein dasselbe ist weiß. Wird aber die Aufschließung nicht durch Salzsäure in der Wärme, sondern

durch Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur bewirkt so zeigt das Pulver diejenige Farbe, welche der Spreustein zuvor besaß. Um es frei von aller beigemengten Kiesel-säure zu erhalten, verfuhr ich folgendermaßen. Eine gröfsere Quantität (15 bis 20 Grm.) sehr fein geriebener Spreu-stein wurde in ein geräumiges Becherglas gebracht, und mit einem sehr grofsen Uebermaaf einer Salpetersäure über-gossen, die zuvor mit 1 bis 2 Volumtheilen Wasser ver-dünnt war. Durch lebhaftes, längeres Umrühr'en wurde verhindert, dass die Kiesel-säure des allmählich zersetzen-Spreusteins sich gelatinös abschied; sie wurde, bei hinreichen-dem Uebermaaf an verdünnter Salpetersäure, vollstän-dig gelöst, während das färbende Pulver allein in der Flüs-sigkeit suspendirt blieb. Durch wiederholtes Decantiren und Auswaschen, zuerst mit verdünnter Salpetersäure und dann mit Wasser, und durch nachheriges Filtriren und Aus-süßen wurde das Pulver vollkommen rein erhalten. Von einer, durch fehlerhaftes Verfahren beigemengten Quantität gelatinöser Kiesel-säure lässt sich dasselbe durch zweckmä-sige Behandlung mit verdünnter Kalilauge befreien.

Nachdem ich mir auf solche Weise gröfsere Quantitäten dieser Substanz von verschiedenen Spreusteinen verschafft hatte, wobei erstere stets die Farbe der letzteren, doch na-türlich in dunklerer Nüance, besaß, untersuchte ich dieselbe näher, und fand, dass sie stets aus Thonerde, Eisenoxyd, Wasser und etwas Kiesel-säure bestand. Folgende beiden Analysen gaben das quantitative Verhältnis dieser Bestand-theile an.

	<i>a</i>	Sauerstoff	<i>b</i>	Sauerstoff
Kiesel-säure	1,58	0,82	0,82	0,42
Thonerde	76,75	35,88	82,56	38,59
Eisenoxyd	6,77	2,03	1,52	0,46
Wasser	14,70	13,07	15,00	13,33
	99,80		99,90	

Offenbar ersetzt hier die Kiesel-säure einen entsprechen-den Theil Thonerde — $2\text{Si} = 3\text{Al}$ —, wodurch, wenn man dies in Rechnung bringt, die Sauerstoff-Proportionen

$$a) \ddot{R} : \dot{H} = 39,14 : 13,07$$

$$b) \ddot{R} : \dot{H} = 39,68 : 13,33$$

entstehen, welche beide identisch sind mit 3:1, also zur Formel des *Diaspor*

Al \dot{H}

führen. In der That zeigt das Pulver auch dieselbe unlöslichkeit und schwerlöslichkeit in Säuren wie der Diaspor. Von erhitzter Salzsäure wird nur der Eisenoxydgehalt desselben ausgezogen. Salpetersäure wirkt noch weniger. Dagegen kann es durch längeres Behandeln mit kochender concentrirter Schwefelsäure, sowie durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali aufgeschlossen und gelöst werden. In der Glühhitze entweicht der Wassergehalt desselben.

Die Quantität des beigemengten Diaspor variierte in den von mir untersuchten Spreusteinen zwischen etwa 4 und 7 Proc.; doch jedenfalls giebt es deren, die weniger, und andere, die noch mehr davon enthalten. Hierdurch ist es erklärlich, daß die Analysen von Spreusteinen mitunter erheblich von einander und von der Zusammensetzung des reinen Natroliths abweichende Resultate geben. Dies zeigt sich in folgendem Beispiel.

	<i>A</i>	<i>B</i>
Kieselsäure	47,16	44,50
Thonerde	26,13	30,05
Eisenoxyd	0,53	0,98
Kalkerde	0,53	0,83
Natron	15,60	13,52
Wasser	9,47	9,93
	99,42	98,81

A) Krystallisirter farbloser Natrolith von Brevig (von dem oben beschriebenen gangförmigen Vorkommen), nach einer von Hrn. Dr. Sieveking in meinem Laboratorium angestellten Analyse. *B*) Dunkel bräunlich rother Spreenstein von einer Insel des Brevigfjord, nach meiner Analyse.

Derselbe enthielt $6\frac{2}{3}$ Prozent des Diaspors *a* beigemengt. Bringt man diese in Abzug, so erhält man in 100 Theilen:

Kieselsäure	47,47
Thonerde	26,83
Eisenoxyd	0,60
Kalkerde	0,88
Natron	14,42
Wasser	9,61
	99,81

was genau mit der Zusammensetzung des Natroliths *A* übereinstimmt und mit großer Schärfe zur bekannten Natrolithformel führt.

Was man *Breccit* genannt hat (man sehe Naumann's und Dana's Mineralogie) ist nichts als ein an beigemengtem Diaspor reicher Spreustein.

Wir kommen nun zu dem anderen Theile unseres Beitrags. Unter »Restbestandtheil« einer Gebirgsart verstehe ich denjenigen Gemengtheil derselben, welcher nach der plutonischen Bildung und Abscheidung der componirenden Silicate als Rest übrig geblieben ist. Granit, Gneus, Glimmerschiefer und andere, gewissermaßen *acide*, Gesteine führen Quarz als Restbestandtheil bei sich. Anders ist es mit so *basischen* Gebirgsarten wie der Zirkonsyenit, in welchen nirgends eine Spur von freiem Quarz vorkommt und welche auch in ihren componirenden Silicaten eine gewisse Kieselsäurearmuth wahrnehmen lassen. Aber es wäre sehr merkwürdig, fast unbegreiflich, dass die in diesen Gesteinen vorhandene Kieselsäure genau hingereicht hätte, sich mit allen betreffenden Basen zu verbinden, ohne dass eine oder mehrere der letzteren als Restbestandtheile auftreten sollten. Jetzt wissen wir, dass der bisher vermisste Restbestandtheil des Norwegischen Zirkonsyenits aus *Diaspor* besteht, und dass dieser sich in dem verschiedenen Paläo-Natrolith versteckt hält. Ob er allein hier vorkomme oder auch noch in anderer Weise im Zirkonsyenit angetroffen werde, ist eine für spätere Untersuchungen offen bleibende Frage. Ebenso müssen künftige Forschungen feststellen, inwieweit die, in

gewissen basaltischen und ähnlichen Gesteinen vorkommenden Natrolithe (die aber zum Theil gar keine Natrolithe sind) als aborigine oder eingewanderte Mineralien betrachtet werden müssen. Die hier zu beantwortende Frage wird davon nicht berührt.

Schliefslich will ich noch in Kürze anführen, dass auch der grüne und braune Eläolith des Norwegischen Zirkonsyenits ihre Farben einer mechanischen Beimengung von Mineralsubstanz verdanken, und dass frühere Angaben, welche hier einen organischen Stoff vermuteten, auf Irrthümern beruhen.

*V. Ueber die Krystallform der salpetersauren Doppelsalze von Ceroxyd mit Ceroxydul, Lanthan-, Didymoxyd und Magnesia;
von C. Rammelsberg.*

Wenn man die Oxalate der im Cerit enthaltenen Erden, oder das durch Glühen daraus bereitete braune Oxydmenge mit Magnesia glüht und dann mit Salpetersäure behandelt, so erhält man, wie Bunsen gezeigt hat¹), salpetersaure Doppelsalze in grofsen schönen Krystallen. Ist auch diese Methode zur Darstellung der Cerverbindungen nicht der längst bekannten Hermann's, nämlich der directen Behandlung jener Oxyde (oder nach ihrer vorgängigen Extraction mit verdünnter Salpetersäure) mit Schwefelsäure und Fällung des basisch schwefelsauren Oxydoxyduls in der Hitze vorzuziehen, so liefert sie doch eine neue Reihe von Doppelsalzen, die eine gewisse Aehnlichkeit mit den von mir untersuchten Sulfaten haben.

Die Krystalle der ersten Anschlüsse sind hochroth, fast wie chromsaures Kali, die späteren gelb, und zuletzt ro-

1) Ann. Chem. Pharm. Bd. 105, S. 40.

senroth ins Amethystfarbige. Alle diese Krystalle haben gleiche Form, die Isomorphie der Nitrate von Ceroxydul, Lanthanoxyd und Didymoxyd beweisend. Obwohl sie oft sehr groß ausfallen, so sind sie doch wegen ihrer Zerfließlichkeit nicht genau zu messen; am wenigsten lässt sich entscheiden, welche Winkeldifferenzen jene drei Metalle hervorbringen. Die nachfolgenden Angaben beziehen sich auf sehr intensiv gelbroth gefärbte Krystalle.

Sie gehören zur *rhomboödrischen* Abtheilung des *sechsgliedrigen* Systems, und sind Combinationen der drei so häufig mit einander verbundenen Rhomboëder, von denen ich (Fig. 22 und 23 Taf. II) r als Haupt-rhomboëder bezeichne, so dass $\frac{r'}{2}$ das erste stumpfere und ${}^2r'$ das erste schärfere ist, wozu die Endfläche c tritt, welche oft vorherrscht, so dass die Krystalle tafelartig werden.

Das Axenverhältnis ist

$$a:c = 1:1,5390 = 0,6497:1.$$

Bezeichnet an einem Rhomboëder

$2A$ den Endkantenwinkel

$2C$ den Seitenkantenwinkel

α die Neigung der Endkanten zur Axe

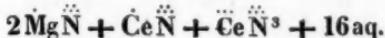
γ die Neigung der Flächen zur Axe, so ist:

	Berechnet	Beobachtet
r	$2A = 98^\circ 0'$	* $82^\circ 0'$
	$2C = 98^\circ 0'$	97 55
	$\alpha = 48 23$	
	$\gamma = 29 22$	
$\frac{r'}{2}$	$2A = 109 46$	
	$2C = 70 14$	
	$\alpha = 66 30$	
	$\gamma = 48 23$	
${}^2r'$	$2A = 67 2$	66 54
	$2C = 112 58$	
	$\alpha = 29 22$	
	$\gamma = 15 42$	

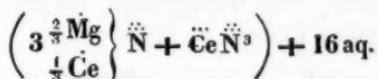
	Berechnet	Beobachtet
$r : c = 119 \ 22$	119 20	
$\frac{r'}{2} : c = 138 \ 23$	138 20	
${}^*r' : c = 105 \ 42$	105 16	
$r : \frac{r'}{2} \left\{ \begin{array}{l} = 131 \ 0 \\ = 102 \ 15 \end{array} \right.$	130 58 in den Endk. 102 8 in den Seitk.	
$r : {}^2r' \left\{ \begin{array}{l} = 123 \ 31 \\ = 134 \ 56 \end{array} \right.$	in den Endk. 135 0 in den Seitk.	
$\frac{r'}{2} : {}^2r' = 147 \ 19$	147 20 in den Seitk.	
$r : \frac{r'}{2} = 77 \ 45$	77 35 über c.	

Die Flächen des ersten stumpferen sind häufig gekrümmmt.

Nach der Analyse von Holzmann ¹⁾ ist dieses Salz im lanthan- und didymfreien Zustande:



oder



Ganz dieselbe Form und Zusammensetzung zeigt das Zinkdoppelsalz. Dagegen hat das Nickelsalz, obwohl es ebenfalls isomorph mit dem Magnesiasalze ist, angeblich eine andere Zusammensetzung. Das erstere folgt aus Messungen von Carius ²⁾, welcher tafelförmige Combinationen der Endfläche mit dem Hauptrhomboeder und dem ersten stumpferen beschreibt und findet:

$$\text{für } \frac{r'}{2} \ 2A = 110^\circ 46'$$

$$r : c = 119 \ 55$$

$$\frac{r'}{2} : c = 139 \ 24$$

$$r : \frac{r'}{2} = 100 \ 56 \text{ in den Seitenkanten.}$$

1) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 75, S. 321.

2) A. a. O. S. 352.

Während aber das Magnesia- und Zinksalz $= 2\text{R} + \text{Ce} + \text{Ce} + 6\text{N} + 16\text{aq}$ sind, berechnet Holzmann seine Analysen dieses Salzes zu $3\text{Ni} + \text{Ce} + \text{Ce} + 6\text{N} + 25\text{aq}$. Seine rationelle Formel, in welche er Nickeloxydhydrat aufnimmt, ist ganz unwahrscheinlich, wie er selbst anerkennt, und es bleibt ferneren Versuchen vorbehalten, zu entscheiden, ob die Constitution dieses Salzes wirklich keine Analogie mit den übrigen habe, und ob vielleicht Ni ein Bestandtheil sey.

Auch ein Kali-Doppelsalz in gelbrothen sechsseitigen Prismen ist von Holzmann beschrieben und $= 2\text{KN} + \text{CeN} + \text{CeN}^3 + 3\text{aq}$ gefunden worden. Drückt man dasselbe durch

$$\left(3 \frac{2}{3} \text{K} \left\{ \text{N} + \text{CeN}^3 \right\} + 3\text{aq} \right)$$

aus, so haben alle diese Doppelsalze, bis auf das Nickel-salz, die allgemeine Formel

$$(3\text{RN} + \text{CeN}^3) + n\text{aq}$$

und erinnern an die von mir untersuchten Sulfate

$$(3\text{CeS} + \text{CeS}^3) + 18\text{aq} \quad (A). \quad \text{Sechsgliedrig}$$

$$(\text{CeS} + \text{CeS}^3) + 8\text{aq} \quad (B).$$

$$\left(n \frac{\text{K}}{\text{Ce}} \left\{ \text{S} + \text{CeS}^3 \right\} \right) + n\text{aq}$$

$$\left(5 \frac{\text{Am}}{\text{Ce}} \left\{ \text{S} + \text{CeS}^3 \right\} \right) + 6\text{aq}. \quad \text{Zwei- und eingliedrig.}$$

**VI. Ermittelung krystallographischer Constanten
und des Grades ihrer Zuverlässigkeit;
von H. Dauber.**

(Anschliessend an die Aufsätze S. 267 und 343 Bd. CVII dieser Annalen.)

Im Folgenden werde ich wieder einige ältere Beobachtungen discutiren, zu denen ich während meines Aufenthalts in Göttingen durch Güte des Hrn. Prof. v. Waltershausen Gelegenheit fand. Sie betreffen die isomorphe Gruppe: Schwerpath, Vitriolblei, Coelestin. Die untersuchten Krystalle befinden sich in der im Universitätsgebäude aufgestellten Sammlung und sind bezeichnet wie unten angegeben. Ich bediente mich desselben Instruments wie später in Bonn und glaube nicht, dass die zu fürchtenden Beobachtungsfehler weit außerhalb der S. 107, Bd. CIII dieser Annalen festgestellten Gränzen fallen können, weil ich, damals noch weniger geübt in solchen Arbeiten, den erhaltenen Zahlen sehr zu misstrauen geneigt war und deshalb denselben Winkel meist mehrmals nach abgeänderten Methoden bestimmt habe.

Ich gebe den Grundformen die von Haüy gewählte Stellung, weil sie mir die naturgemäfseste zu seyn scheint und am wenigsten Anlafs zu Mifsverständniissen giebt. Hie-nach ist das Spaltungsprisma vertical also = 110 zu nehmen, die kürzere Diagonale auf den Beobachter gerichtet. Diese bezeichne ich mit \sqrt{x} , die längere mit 1. Die Abstumpfung der vorderen stumpfen Kante ist $a = 100$, die der rechts gelegenen scharfen Kante $b' = 010$, die Endfläche $c = 001$. Das auf die stumpfen Kanten aufgesetzte Horizontalprisma u mit einem scharfen Winkel von beiläufig $63^\circ 38$ (beim Schwerpath) über c setze ich = 101, so dass dessen kürzere Diagonale = \sqrt{x} , die längere = \sqrt{y} ist.

Die von mir untersuchten Krystalle haben folgende in Fig. 21, Taf. III, projicirte Flächen.

Schwerspath	Vitriolblei	Coelestin
$u = 101$	$m = 110$	$m = 110$
$d = 102$	$d = 102$	$d = 102$
$o' = 011$	$o' = 011$	$o' = 011$
$c = 001$	$y = 122$	$c = 001$
	$z = 111$	
	$r = 112$	

18. Schwerspath.

Die drei der Messung unterworfenen Krystalle tragen die Bezeichnung »Böhmen No. 1, 2, 3«. Sie sind sämmtlich in der Richtung der Queraxe also parallel der Kante ud verlängert und am einen Ende durch die Flächen $\bar{0}'0''$ zugeschräft, am anderen verbrochen. Der erste ist 20 Millim. lang und von 5 bis 7 Millim. Durchm., der zweite 19 Millim. lang von 2 bis $3\frac{1}{2}$ Millim. Durchm., der dritte 11 Millim. lang von 3 Millim. Durchm.

Taf. 1. Beobachtungsdata.

Krystall No. 1.

$u u'' = 116^{\circ} 21' 35''$	Summe =
$\bar{u} \bar{u}'' = 116^{\circ} 16' 27''$	
$u \bar{u}'' = 63 40 56$	
$\bar{u} u'' = 63 33 43$	
$d \bar{d}'' = 77 47 0$	
$\bar{u} \bar{d}'' = 97 1 59$	
$u'' \bar{d}'' = 19 14 4$	
$o' o''' = 74 37 22$	

Krystall No. 2.

$d d'' = 77^{\circ} 44' 11''$	Summe =
$d'' u'' = 19 20 9$	
$u'' \bar{u} = 63 37 18$	
$\bar{u} \bar{d} = 19 19 32$	
$\bar{d} \bar{d}'' = 77 44 49$	
$d'' \bar{u}'' = 19 17 17$	
$\bar{u}'' u = 63 38 52$	
$u d = 19 19 12$	

$$\bar{o}' o''' = 74^\circ 38' 3''$$

$$\bar{u} \bar{o}' = 71 21 3$$

$$\bar{u}'' \bar{o}' = 71 17 23$$

$$\bar{d} \bar{o}' = 61 50 57$$

$$\bar{d}'' \bar{o}' = 61 50 50$$

Krystall No. 3.

$d c = 38^\circ 51' 38''$	}	Summe =
$c d'' = 38 52 37$		
$d'' u'' = 19 18 3$		
$u'' \bar{u} = 63 37 40$		
$\bar{u} \bar{d} = 19 19 2$		
$\bar{d} \bar{d}'' = 77 45 56$		
$\bar{d}'' \bar{u}'' = 19 18 43$		
$\bar{u}'' u = 63 37 33$		
$u d = 19 19 21$		
$\bar{o}' o''' = 74 37 54$		
$o''' c = 52 42 10$		
$u o''' = 71 20 11$		

$$u'' o''' = 71 17 41$$

$$\bar{u} \bar{o}' = 71 21 8$$

$$\bar{u}'' \bar{o}' = 71 21 5$$

$$d o''' = 61 50 27$$

$$d'' o''' = 61 51 7$$

$$\bar{d} \bar{o}' = 61 50 32$$

$$\bar{d}'' \bar{o}' = 61 50 11$$

Da die Differenzen unter diesen drei Reihen nicht grösser sind als diejenigen, welche eine jede für sich betrachtet zeigt, so ist es erlaubt sie zu combiniren und würde für diesen Zweck zunächst erforderlich seyn die relative Genauigkeit der erhaltenen Zahlenwerthe festzustellen. Dieselbe ist von dem Spielraume der Winkelschwankungen

abhängig und nach meinen Erfahrungen an solchen Mineralien zu urtheilen, welche eine hinreichende Vervielfältigung der Beobachtungen gestatteten, für verschiedene Winkel keineswegs gleichbleibend anzunehmen. Dennoch ist es nöthig im vorliegenden Falle diese Annahme zu machen, da die geringe Zahl der Beobachtungen eine genügende Bestimmung nicht zulässt. Hienach sind die Gewichte der vorstehenden Werthe sämmtlich = 1, die Gewichte der auf irgend eine Weise von ihnen abhängigen aber gleich den umgekehrten Quadraten der Differentialquotienten derjenigen Functionen, welche diese Abhängigkeit bezeichnen. So folgt zunächst für die Zone ac , wenn die aus den Beobachtungen ud hervorgehenden Bestimmungen wegen ihres äußerst geringen Gewichts = $\frac{1}{144}$ übergangen werden.

Taf. 2.

		Gewicht.
$ad = 51^\circ$	$5' 45''$	3,36
6 30		4,00
7 2		4,00
7 23		1,00
7 36		4,00
7 43		3,36
7 51		3,36
7 54		4,00
7 55		3,36
8 19		3,36
8 22		1,00
8 34		3,36
9 41		3,36
11 8		3,36

Mittel $ad = 51^\circ 7' 57''$ mit dem Gewicht 45.

Für die übrigen Zonen ergeben sich die Mittelwerthe:

$\bar{o}o'' = 74^\circ 37' 37''$ mit dem Gewicht 3

$uo' = 71 19 45$ 6

$do' = 61 50 42$ 6

Nun habe man als erste Näherung gefunden

$$x' = 0,6628$$

$$y' = 1,7221$$

und danach die der Messung unterworfenen Winkel berechnet, so bestehen zwischen der in Minuten ausgedrückten Differenz der erhaltenen Werthe gegen die beobachteten *ad* u. s. w. und den correspondirenden Aenderungen der Werthe *x'* und *y'* folgende Gleichungen.

Taf. 3.

$$+ 1267 \Delta x - 488 \Delta y + 51^{\circ} 7',97 - ad = 0$$

$$- 962 \Delta y + 74 37,01 - \bar{o}o'' = 0$$

$$- 631 \Delta x + 455 \Delta y + 71 21,95 - uo' = 0$$

$$- 547 \Delta x + 548 \Delta y + 61 50,48 - do' = 0$$

Man erhält daraus, nachdem man eine jede mit der Quadratwurzel aus dem Gewicht der Beobachtung multiplicirt hat, nach Methode der kleinsten Quadrate

$\sqrt{x} = 0,81391$ mit einem wahrscheinl. Fehler

$$= 0,00014 = \frac{1}{5600} \text{ der Länge}$$

$\sqrt{y} = 1,31188$ mit einem wahrscheinl. Fehler

$$= 0,00019 = \frac{1}{6800} \text{ der Länge}$$

$$dd'' = 77^{\circ} 43' 55'' \quad w = 17''$$

$$\bar{u}u'' = 63 \quad 37 \quad 55 \quad 16$$

$$\bar{o}o'' = 74 \quad 38 \quad 2 \quad 29$$

$$uo' = 71 \quad 21 \quad 41 \quad 7$$

$$do' = 61 \quad 50 \quad 5 \quad 11$$

Kupffer hat zwei Krystalle aus der Auvergne gemessen¹⁾ bei denen die Flächen *o* vollständig, dagegen die

1) Dieselben scheinen sehr regelmäsig ausgebildet gewesen zu seyn, denn ich finde den der Gewichtseinheit entsprechenden wahrscheinlichen Fehler = 15'', während er bei den von mir untersuchten Krystallen 58'' beträgt. Allerdings liegen jenem Werthe nur 9, diesem 30 Beobachtungen zum Grunde.

Flächen d nur am einen Ende des verlängerten Prisma o vorkommen, Behandelt man die Resultate dieser Messungen¹⁾ wie oben, so folgt

$$\sqrt{x} = 0,81479 \quad w = 0,00006$$

$$\sqrt{y} = 1,31273 \quad 0,00005$$

Diese Werthe weichen von den oben erhaltenen mehr ab als man den berechneten wahrscheinlichen Fehlern zu folge vermuthen konnte. Es ist möglich, dass diese Differenz sich bei künftigen Untersuchungen constant erweist, doch dürfte eher zu erwarten seyn, dass sie verschwindet wenn man Gelegenheit findet die Beobachtung auf eine grössere Zahl von Zonen und Individuen auszudehnen, indem dadurch solche Ungleichheiten, welche constante Abweichungen gewisser Winkel eines Krystals hervorrufen können, wie namentlich die verschiedene Lage der Verwachsungsstelle, mehr und mehr in den Kreis der zufällig wirkenden Fehlerursachen gezogen werden.

19. Vitrioblei.

Zwei mit No. 1 und 2 bezeichnete Krystalle von unbekanntem Fundort, der erste von etwa 1, der zweite von 2 bis 7 Millim. Durchm. gaben folgende Resultate, welche den eben besprochenen Vorzug haben, dass sie sich auf eine grössere Zahl von Zonen beziehen.

Taf. 4.

No. des Krystals	Beobachtungsdata	Arithmet. Mittel
1	$m \ m''' = 76^\circ 15' 2''$	
1	$m' \ m'' = 76 \ 16 \ 39$	
1	$m \ m' = 103 \ 47 \ 5$	$m'm'' = 76^\circ 15' 15''$
1	$m'' \ m''' = 103 \ 43 \ 35$	
1	$d \ c = 39 \ 19 \ 0$	$d \ c = 39 \ 19 \ 0$
2	$o' \ o''' = 75 \ 36 \ 34$	$o' o''' = 75 \ 36 \ 34$

1) Preisschrift über genaue Messung der Winkel an Krystallen S. 72.

$$\begin{array}{l}
 2 \quad y' o' = 26^\circ 42' 43'' \\
 2 \quad y' o' = 26 \ 43 \ 12 \quad \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} y' o' = 26^\circ 42' 37'' \\
 2 \quad y' o' = 26 \ 41 \ 42 \quad \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} y' o' = 26^\circ 42' 37'' \\
 2 \quad y' o' = 26 \ 42 \ 50 \quad \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} y' o' = 26^\circ 42' 37'' \\
 1 \quad m'' z'' = 25 \ 35 \ 0 \quad m z = 25 \ 35 \ 0 \\
 1 \quad r'' c = 46 \ 10 \ 16 \quad \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} r c = 46 \ 10 \ 38 \\
 1 \quad r' c = 46 \ 11 \ 0 \quad \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} r c = 46 \ 10 \ 38 \\
 2 \quad y' \bar{y}'' = 66 \ 23 \ 41 \quad y' \bar{y}'' = 66 \ 23 \ 41 \\
 2 \quad y' \bar{y}'' = 90 \ 12 \ 33 \quad y' \bar{y}'' = 90 \ 12 \ 33 \\
 2 \quad m' y' = 37 \ 50 \ 15 \\
 2 \quad m' \bar{y}'' = 37 \ 53 \ 12 \quad \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} m y = 37 \ 50 \ 49 \\
 1 \quad m' y'' = 37 \ 49 \ 0 \\
 2 \quad m' o' = 60 \ 45 \ 32 \\
 2 \quad m' \bar{o}'' = 60 \ 48 \ 32 \quad \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} m o' = 60 \ 47 \ 2 \\
 2 \quad y' \bar{o}'' = 77 \ 10 \ 43 \\
 2 \quad y' \bar{o}'' = 77 \ 10 \ 31 \quad \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} y' \bar{o}'' = 77 \ 10 \ 28 \\
 2 \quad y' o' = 77 \ 10 \ 9
 \end{array}$$

Die nötigen Fehlergleichungen sind:

Taf. 5.

Für die Näherung $x' = 0,6159$ $y' = 1,6610$.

$$\begin{array}{l}
 + 2711 \Delta x \quad + 76^\circ 14' 95 - m'm'' = 0 \\
 - 1369 \Delta x + 507 \Delta y + 39 \ 23,38 - dc = 0 \\
 \quad \quad \quad - 1002 \Delta y + 75 \ 37,02 - \bar{o}'o'' = 0 \\
 - 1121 \Delta x + 156 \Delta y + 26 \ 43,12 - y o' = 0 \\
 + 673 \Delta x - 403 \Delta y + 25 \ 35,75 - m z = 0 \\
 - 863 \Delta x + 517 \Delta y + 46 \ 13,63 - r c = 0 \\
 + 738 \Delta x - 948 \Delta y + 66 \ 24,04 - y \bar{y}'' = 0 \\
 - 1124 \Delta x - 618 \Delta y + 90 \ 13,63 - y \bar{y}'' = 0 \\
 + 270 \Delta x - 399 \Delta y + 37 \ 52,35 - m y = 0 \\
 - 965 \Delta x - 217 \Delta y + 60 \ 48,38 - m o' = 0 \\
 - 128 \Delta x - 872 \Delta y + 77 \ 10,83 - y \bar{o}'' = 0
 \end{array}$$

Führt man darin die Werthe der letzten Column in Taf. 4 mit einem der Zahl der Beobachtungen proportionalen Gewichte ein und verfährt weiter wie bekannt, so folgt

$$\sqrt{x} = 0,78508 \quad w = 0,00012 = \frac{1}{6500} \text{ der Länge}$$

$$\sqrt{y} = 1,28882 \quad 0,00019 = \frac{1}{6800} \quad " \quad "$$

Kupffer¹⁾ hat zwei Krystalle der damals unter Bournon's Aufsicht stehenden öffentlichen Sammlung zu Paris untersucht, deren Fundort leider auch unbekannt ist. Ich stelle hierunter die von ihm erhaltenen Werthe mit den aus meiner Bestimmung folgenden zusammen.

Beob. von Kupffer.	Berechn.	Diff.
$dd'' = 78^\circ 44',00$	$78^\circ 45',62$	$+ 1',62$
$dd'' = 78^\circ 45,80$		$- 0,18$
$m''d = 60^\circ 5,00$	$60^\circ 3',80$	$- 1,20$
$m''d = 119^\circ 55,00$	$119^\circ 56,20$	$+ 1,20$

Die Differenzen sind nicht gröfser als sie zu erwarten waren, wenn man den beiderseits benutzten Krystallen eine gleich gute Ausbildung zugesteht, denn die wahrscheinliche Abweichung der Einzelbeobachtung aus den Daten der ersten Column in Taf. 4 berechnet ist $1',21$. Dieses gibt ein Recht Kupffer's Beobachtungen mit den meinigen zu combiniren. Den Gleichungen in Taf. 5 ist für diesen Zweck die folgende hinzuzufügen.

$$+ 1572 \Delta x - 356 \Delta y + 60^\circ 3',12 - m''d = 0$$

Man erhält

$$\sqrt{x} = 0,78514 \quad w = 0,00010 = \frac{1}{7800} \text{ der Länge}$$

$$\sqrt{y} = 1,28876 \quad 0,00016 = \frac{1}{7800} \quad " \quad "$$

$$m'm'' = 76^\circ 16' 26'' \quad w = 26''$$

$$dc = 39^\circ 22' 35'' \quad 14$$

$$\bar{o}'o'' = 75^\circ 37' 7'' \quad 26$$

1) Preisschrift S. 117.

yo'	$26^{\circ} 42' 29''$	$10''$
$ mz$	$25 \ 36 \ 9$	10
rc	$46 \ 13 \ 7$	13
$y'y'''$	$66 \ 24 \ 32$	22
$y'y''$	$90 \ 13 \ 5$	22
my	$37 \ 52 \ 32$	10
mo'	$60 \ 47 \ 53$	12
$y\bar{o}'''$	$77 \ 10 \ 50$	23
$m'''d$	$60 \ 4 \ 1$	14

Es ist bemerkenswerth, dass von den 27 Messungen, welche dieser Bestimmung zum Grunde liegen, 17 den gemessenen Winkel zu stumpf (die Neigung der Normalen zu spitz) geben und dass die Summe der Abweichungen nach dieser Seite ($= 1515''$) das Dreifache der Abweichungen nach der anderen Seite ($= 484''$) beträgt. Ich sehe darin einen neuen Beleg für eine schon öfter von mir hervorgehobene Thatsache, dass die Flächen aufgewachsener Krystalle stets in einer gegen den Fußpunkt mehr divergirenden Richtung aus ihrer idealen Lage abgelenkt sind¹⁾).

20. Coelestin.

Der untersuchte Krystall (No. 1 bezeichnet) ist aus Sizilien und von 2 bis 5 Millim. Durchmesser. Die Form ist die gewöhnliche dieses Vorkommens, ein verlängertes Prisma $o = 011$ mit Abstumpfung der scharfen Seitenkanten $c = 001$ einer auf diese aufgesetzten Zuschärfung $d = 102$ und einer auf die stumpfen Seitenkanten aufgesetzten Zuschärfung $m = 110$. Weil die Winkel an diesem Mineral viel bedeutenderen Schwankungen zu unterliegen scheinen als am Schwerspath und Vitriolblei (der wahrschein-

1) In den »Materialien zur Mineralogie Russlands von Nik. v. Kokscharow«, die ich mir leider zur Zeit der Abfassung dieser Arbeit nicht verschaffen konnte, finden sich sehr wertvolle Beobachtungen an Krystallen vom Monte Poni, durch deren Zuziehung die Bestimmung noch sehr Zuverlässigkeit gewinnen wird.

liche Fehler des Einzelresultats wurde zu $4'$ bestimmt) und ich nur wenige Winkel messen konnte, so werde ich sogleich Kupffer's Beobachtungen¹⁾ an zwei Krystallen desselben Fundortes, deren einer (*X. b* bezeichnet) in der Pariser Sammlung befürchtlich vorzüglich schön seyn soll, hinzuziehen

Taf. 6.

Bezeichn. d. Kryst.	Beobachtungsdata.
1	$mm''' = 75^{\circ} 52' 46''$
<i>X. b</i>	$mm''' = 75 47 18$ (Kupffer)
<i>X</i>	$mm''' = 75 33 18$ (Kupffer)
1	$o'o''' = 75 54 54$
1	$\bar{o}'\bar{o}''' = 75 55 36$
1	$o'o''' = 104 6 46$
1	$\bar{o}'\bar{o}''' = 104 5 16$
1	$m\bar{o}''' = 61 1 5$
1	$m'''o''' = 60 55 1$
1	$m'''\bar{o}' = 60 54 46$
<i>X. b</i>	$md = 59 54 30$ (Kupffer)
<i>X</i>	$md = 59 45 42$ (Kupffer)

Taf. 7. Fehlergleichungen.

Für die Näherung $x' = 0,6047$ $y' = 1,6409$

$$\begin{aligned}
 + 2755 \Delta x & \quad + 75 44',34 - m'm''' = 0 \\
 - 1016 \Delta y + 75 57,31 - o'o''' & = 0 \\
 - 980 \Delta x - 219 \Delta y + 61 3,65 - m\bar{o}' & = 0 \\
 + 1604 \Delta x - 362 \Delta y + 59 52,54 - m'''d & = 0
 \end{aligned}$$

Man erhält daraus, wenn man verfährt wie oben

$$\begin{aligned}
 \sqrt{x} & = 0,77794 \quad w = 0,00048 = \frac{1}{1600} \text{ der Länge} \\
 \sqrt{y} & = 1,28246 \quad 0,00075 = \frac{1}{1700} \quad " \quad "
 \end{aligned}$$

1) Preisschrift S. 100.

$$\begin{array}{lll}
 mm'' = 75^{\circ} 45' 43'' & w = 2' 3'' \\
 o' \bar{o}'' = 75 & 53 & 26 \quad 1 & 58 \\
 m o' = 61 & 2 & 20 \quad 0 & 52 \\
 m'' d = 59 & 51 & 58 \quad 1 & 21
 \end{array}$$

Es kam mir bei dieser ganzen Untersuchung viel auf eine genaue Feststellung der möglichen Fehler der ermittelten Werte an, weil dadurch gewisse Hypothesen über den Zusammenhang derselben mit physikalischen und chemischen Eigenschaften ausgeschlossen werden. Von denen, welche man aufstellen kann, ohne den Beobachtungen ungerecht zu werden, ist die einfachste, dass sich die Volumina der Grundformen des Schwerspath, Vitriolblei und Coelestin, dividirt durch ihre respectiven Atomvolumina verhalten wie

$$\frac{7}{4} : \frac{9}{5} : \frac{11}{6}$$

Es ist nämlich

	Atomgew.	Spec. Gew.	Atomvol.
Schwerspath	116,6	4,4822 ¹⁾	26,01
Vitriolblei	151,5	6,3160 ²⁾	23,99
Coelestin	91,8	3,9620 ³⁾	23,17 ⁴⁾

1) Mittel aus vier Bestimmungen an Krystallen verschiedener Fundorte von G. Rose

- 4,4791 Champeix in der Auvergne
- 4,4794 Dufton in Westmoreland
- 4,4840 Przibram in Böhmen
- 4,4862 Silbach in Westphalen.

2) Mittel aus drei Bestimmungen

- 6,298 (nach Mohs)
- 6,300 (Filhol)
- 6,350 (Smith)

Nach der Zusammenstellung von Schröder (diese Annal. Bd. CVI, S. 246) dem ich hinsichtlich der Karsten'schen Angabe beipflichten muss, da auch ich Karsten's Werte in 12 Fällen, wo ich dieselben mit den Mittelwerten der Resultate von mindestens vier Autoren verglichen konnte, durchschnittlich (etwa um $\frac{1}{4}$) zu klein gefunden habe. Dass Schröder von vorn herein für die größeren Werte ein besonderes Vertrauen beansprucht, scheint mir indefs nicht gerechtfertigt, da es Umpoggendorff's Annal. Bd. CVIII.

	Beob. Volumen	wahrsch. Fehler	Hypothes. Volumen	Diff.
Schwerspath	1		1	
Vitriolblei	0,94765	0,00036	0,94869	0,00104
Coelestin	0,93438	0,00086	0,93324	0,00114

stände giebt, welche auch nach dieser Seite bedeutende Fehler veranlassen können. So erhält man nach G. Rose (Liebig und Kopp Jahresbericht für Chemie und Physik 1847, S. 37) bei sonstiger Vorsicht ein stets höheres specifisches Gewicht je feiner der Körper vertheilt, je größer also seine Oberfläche ist. Es ist mir nicht bekannt, daß diese merkwürdige Beobachtung erklärt oder weiter verfolgt wäre. Einige vergleichende Versuche, die ich selbst anstelle, indem ich das spec. Gew. sehr dünner Glasröhren bei wechselnder Anzahl und in verschiedenen Flüssigkeiten bestimmte, scheiterten zuletzt an der Unvollkommenheit der **Waage**.

Bei dieser Gelegenheit wurde ich auf eine Methode der Dichtigkeitsbestimmung geführt, die ich, da sie mir sehr brauchbare Resultate gegeben hat und von Schröder nicht erwähnt wird, hier kurz beschreiben will. Ich fülle eine beliebige Quantität Krystalle, welche sich aus einer Lösung abgesetzt haben, während sie dieselbe nicht verlassen, in einen unten durch etwas Musselin verschlossenen Glasylinder, lasse denselben mittelst der **Waage** in der auf konstanter Temperatur erhaltenen Lösung von bekanntem spec. Gewicht schweben und tarire, entleere ihn hierauf, so weit es ohne Umstände geht, in ein gewogenes an der Spitze durchstochenes Filter, bringe ihn wieder in die Lösung und substituire Gewichte. Inzwischen ist die Flüssigkeit von den Krystallen ziemlich abgelaufen. Sie werden noch nass mit dem Filter gewogen, getrocknet und abermals gewogen. Von dem letztegefundenen Gewicht wird die aus der anhängenden Mutterlauge herrührende Quantität, welche sich bei bekanntem Gehalt der Lösung aus der vorhergehenden **Wägung** ergiebt, in Abzug gebracht um das Gewicht der auf die erste **Wägung** in der Flüssigkeit bezüglichen Quantität zu erhalten. Diese Methode hat den Vortheil, daß sie, wenn man einer Krystallbildung an der Oberfläche der Flüssigkeit vorgebeugt hat, welche zu einem Herabreissen von Luftheilchen Veranlassung geben kann, die Abwesenheit von Luft im Innern und an der Oberfläche der Krystalle ohne die unangenehme Arbeit des Zerkleinerns, Auskochens und Röhrens verbürgt. Dagegen kann sie möglicherweise mit einem aus der Attraction der Krystalle zu den festen Theilen der Lösung entspringenden neuen Fehler behaftet seyn, der untersucht zu werden verdient. Die Frage würde seyn ob, wenn die Temperatur längere Zeit constant erhalten war, so daß ein Gleichgewichtszustand eingetreten ist und weder ein Wachsen der Krystalle noch eine

Ich habe die Absicht andere isomorphe Gruppen in gleicher Weise zu untersuchen in der Hoffnung, dass sich durch die Wiederkehr bestimmter Beziehungen das die Grundformen mit einander verknüpfende Gesetz endlich herausstellen wird ¹). Denn einzelne Wahrnehmungen der vorliegenden Art verlieren dadurch sehr an Bedeutung, dass man die Fehlergränzen der vorhandenen Atomgewichts und Dichtigkeitsbestimmungen nicht kennt.

Auflösung stattfindet, die Flüssigkeit bis zur Oberfläche der Krystalle als homogen zu betrachten ist.

3) An Krystallen von Dornburg bei Jena nach Kopp, dessen Bestimmungen durchgängig mit großer Sorgfalt angestellt zu seyn scheinen, da ich, als ich sie wie die Karsten'schen prüfte, keinen merklichen Ueberschuss der positiven oder negativen Fehler und eine mittlere Abweichung von nur $\frac{1}{100}$ erhielt.

4) Diese WVerthe verhalten sich wie

$$1 : 0,9221 : 0,8907$$

$$1 : 0,9220 : 0,8944 = \sqrt{20} : \sqrt{17} : \sqrt{16}$$

I) Ein Fall sey hier noch kurz erwähnt. Für Molybdänblei und Scheelite (diese Annalen Bd. CVII, S. 267) darf man das Verhältnis der durch die Atomvolumina gemessenen Grundformen = 8 : 9 setzen.

VII. *Ueber die Zeitfolge und die Bildungsweise
der näheren Bestandtheile der Meteoriten:
von Freiherrn von Reichenbach.*

XII.

Wenn wir der Entstehung und Bildung der Meteoriten nachforschen, so können wir uns die Frage aufwerfen, ob denn die näheren Bestandtheile derselben alle *gleichzeitig* zusammengetreten seyen, um jene zu bilden, oder ob dieselben *ungleichzeitig* in Zeitintervallen einer nach dem andern sich dazu gesellt haben? Ob dem einen vor dem andern etwa Priorität zukomme oder nicht? welchen von beiden diese Priorität der Zeit zukomme, den mehr steinigen oder den mehr metallischen Bestandtheilen? ob die aus oxydirten und zusammengesetzten Steinsubstanzen bestehenden Aërolithen oder die regulinischen und einfacheren Metallmassen die älteren seyn möchten? Wenn es gelänge in dieser Hinsicht zu einem Aufschlusse zu kommen, so würden wir in unserer Kenntniß von den Meteoriten um einen wesentlichen Schritt vorwärts gerückt, wir würden ihrer Entstehungsweise näher gekommen seyn.

Hierüber kann man weder von dem einen, noch von dem anderen Ende der Gesammtreihe der Meteoriten aus sich eine Ansicht bilden; an jenem hat man es bloß mit Stein ohne Metall, bei diesem nur mit Metall ohne Stein zu thun, an keinem von beiden sind Verhältnisse des einen zum anderen sichtbar, also auch keine Merkmale über relative Altersverhältnisse zu erlangen. Man muß also sich an die Mitte der Reihe wenden, um zu sehen, ob hier vielleicht einiger Aufschluß zu gewinnen sey. Da begegnen wir nun den aus Stein und Metall ziemlich gleichmäßig gemengten Meteoriten von Atakama, Sachsen, Bitburg, Brahim und Pallas. An diesen Luftsteinen hat man es mit Bestandtheilen zu thun, die fast in allen Localitäten vorkommen, mit

Olivin und Eisen, und beide sind hier mit grosser Reinheit und Deutlichkeit ausgebildet. Betrachtet man die gegenseitigen Lagerungsverhältnisse derselben auch nur oberflächlich, so springt es in die Augen, dass hier die Olivine selbstständig ausgebildete krystallinische Körper und, nach Mohs, zum Theil selbst an der Oberfläche regelmässig und vollständig entwickelte Krystalle sind. Das Eisen hingegen, obwohl seiner Textur nach auch krystallinisch, zeigt durchaus keine Selbständigkeit der Lagerung; im Gegentheile schmiegt es sich überall an die Olivine und ihre Gestalt an, umfängt sie, hüllt sie ein und dient ihnen zum Träger. Auf den ersten Blick erscheint das Eisen wie ein Kitt, welcher die Olivine zusammen zu halten bestimmt ist; er stellt sich wie das Cement in einem Conglomerate dar, das ältere feste Geschiebe in einen Klumpen zusammenbäckt. Das Altersverhältniss lässt sich aus diesem Zustande, in welchem beide Hauptstoffe vorfindlich sind, mit Wahrscheinlichkeit ableiten. Die Olivine sind für sich ausgebildete feste Körper, auf deren Gestaltung das Eisen keinen wahrnehmbaren Einfluss genommen hat. Sie sind also von dem Eisen unabhängig entstanden. Umgekehrt das Eisen ist gänzlich ohne eigene äufsere Gestaltung und die Olivine haben unbedingten Einfluss auf dieses genommen, sie sind maßgebend für seine Gestaltung gewesen; es hat sich ihren äufseren Formen gefügt und sich in gänzlicher Abhängigkeit ihnen und zwar ihnen ganz allein angeschmiegt. Es hat einen Act durchlaufen, in welchem es sich einem festen, selbstständigen, präformirten Körper, den Olivinen, als nachfolgendes Verbindungsglied anschloss. In dem Conglomerate, das sie beide sofort ausmachen, hat also der Olivin erst fertig vorhanden seyn müssen, damit sich das Eisen nachfolgend um ihn herumlegen, die Zwischenräume zwischen jenem ausfüllen, seine Körner zusammenkitten und so aus den vielen losen Olivinpartikeln einen zusammenhängenden festen Stein ohne Unterbrechungen bilden konnte. Es ist also der Olivin, seiner Ausbildung nach, der ältere, und das Metall der jüngere Bestandtheil in den genannten fünf Meteoriten. Der

Pallasgruppe zunächst schliesen sich einerseits, der Eisenseite zu, die Tolucesen, nämlich Tejupilco, Manji, Bata, Xiquipilco, Ocatitlan und Ixtlahuaca, andererseits, der Steinseite zu, der alleinstehende merkwürdige Hainholz an. Die Tolucesen sämmtlich kommen darin überein, daß sie olivinigte und andere Steinmasse von erheblicher Gröfse, wie ich dies in einer früheren Abhandlung auseinandergesetzt habe, ganz in Eisen eingehüllt besitzen. Hainholz aber habe ich, unter Beihülfe der Chemie, mechanisch zu zerlegen ge- trachtet. Es wurde ein Stückchen davon in Wasserstoffgas mit Kali bei gelinder Rothglühhitze geschmolzen. Die steinigen Bestandtheile wurden dabei theils mit dem Kali flüssig, theils trennten sie sich so vollständig von einander, daß man sie herausschlemmen konnte. Es blieb nun das metallische Eisen unversehrt zurück in hakiger Gestalt, und nahm man es bei mäfsiger 20facher Vergröfserung unters Mikroskop, so hatte man das Bild des hakigen Eisens aller Meteoriten der Pallasgruppe vor Augen. Die Tolucesen sind also im Großen, Hainholz im Kleinen, die Ebenbilder der Erscheinungen, w^{ie} sie uns Pallas, Brahm, Bitburg u. s. w. bieten. Dasselbe haben wir Gelegenheit auf jedem Schnitte an den eisenreicherem Meteorsteinen mit blofsen Augen zu erkennen. Ist die Politur gut bewerkstelligt, so sieht man sehr deutlich, wie überall die feinen Eisenpartikeln die Steinsubstanz umhüllen und sich in die Fugen und spitzigsten Winkel zwischen ihr hineinlegen, nirgends aber umgekehrt, daß die Steinsubstanz das Eisen umfänge. Davor geben Seres, Barbotan, Blansko, Heredia, Wesely, Char sonville, Erxleben, Richmond, Tabor, Timochin, Grüne berg, Divina in die Augen springende Beispiele. Und wenn wir mit dieser Aufklärung die eisenärmern Steinmeteoriten prüfen, indem wir sie unterm Mikroskope betrachten, so finden wir auch hier, daß sie alle, soweit sie blank metallhaltig sind, nicht bloß ähnlichen Einbau, sondern auch alle die relative Lagerung und Gestaltung im kleinen Maafsstäbe besitzen, welche die Glieder der Pallasgruppe und andere eisenreiche Aërolithen im Großen zeigen. Dies nimmt an

Deutlichkeit zwar ab in dem Maafse, wie die verhältnissmäfsige Menge des vorhandenen Metalls abnimmt, läuft aber als Gesetz durch den ganzen Umfang der Meteoritenscheinung. Die Schlüsse also, zu welchen wir an gröfser gestalteten Meteoriten gelangten, sind wir auszudehnen berechtigt über alle Luftsteine und überall muss der Olivin oder die ihn vertretenden Steinsubstanzen der Zusammensetzung der Meteoriten als der ältere, das Metall aber, namentlich das Eisen mit seinen Legirungen, als der jüngere Bestandtheil betrachtet werden.

Was ich hier von dem metallischen Eisen gesagt habe, gilt merkwürdiger Weise auch vom *Schwefeleisen*. Betrachtet man dieses genau in den Meteoriten von Pallas und Atacama, so findet man auf geschnittenen und gut polirten Stellen häufig grössere und kleinere Partien von Schwefeleisen, und zwar broncefarbig also im Zustande des Magnetkieses, nach Hrn. G. Rose auf der Stufe Fe^5Fe schön blank, aber ganz genau in der Weise eingelagert, wie das regulinische Eisen, so dafs für das Auge gar kein anderer Unterschied hervortritt als der der Farbe. Der Magnetkies umfasst die Olivinkörner ganz genau und schliesst sie ebenso ein, vollständig wie das Eisen diels thut. Wo hiebei Eisen und Magnetkies mit einander zusammentreffen, da legen sie sich mit reinen Flächen an einander an, die im Querschnitt überall gerade Begränzungslinien darbieten, ohne in einander überzugehen oder irgend in welchen Conflict mit einander zu gerathen. Ganz dasselbe zeigt sich in Bitburg und zwar hier mitunter in so kleinem Maafsstabe, dafs man die feinen Linien des Magnetkieses mit dem Mikroskope suchen muss. Brahin und Sachsen besitzen ohne Zweifel dieselbe Beschaffenheit; es war mir aber leider nicht vergönnt, die im Wiener kais. Cabinet befindlichen Exemplare hierauf untersuchen zu können. Aber auch bei den *Steinmeteoriten* stöfst man auf die nämlichen Verhältnisse. *Ensisheim* hat schöne Schwefeleisenflecke, die sich ganz marmorisch zwischen die rundlichen Steinmassen hineinfügen. Dasselbe sieht man auf den Schliffflächen von Hainholz, Barbotan u. a. m. Schwe-

feleisen also ganz ebenso wie das metallische Eisen legt sich in die Fugen zwischen die steinigen Bestandtheile der Meteorsteine hinein, umhüllt und umschliesst sie, und ist somit in gleicher Weise der jüngere Bestandtheil darin, wenigstens sicherlich bei dieser Art von Vorkommen.

Zu dessen Bekräftigung machen wir noch ferner die bemerkenswerthe Beobachtung, dass während in Steinmeteoriten alle oxydirtre Steinsubstanz in Trümmergestalt auftritt, alles entweder mehr oder minder geschiebartig abgerundete Körner, Kugelchen Knollen und Bruchstücke oder staubartiges Abreis sel ausmacht, nächst dem zackigen Eisen darin einzig der Magnetkies *nicht* als Abreis sel und *nicht* als abgerundetes Geschiebe erscheint, sondern meist in scharfkantigen oft sehr rein gestreiften, Krystallformen eingelagert vorkommt.

Wenn nun hier an der Hand der Beobachtung die Regel zur Gültigkeit gelangt ist, dass in den Steinmeteoriten das Schwefeleisen später als die oxydirtre Steinsubstanz, aber gleichzeitig mit dem metallischen Eisen auftritt; so bleibt uns noch das Verhältniss der *Altersfolge zwischen Schwefeleisen und metallischem Eisen* näher zu untersuchen übrig, wenn Steinsubstanz dabei nicht in Complication ist und beide miteinander allein vorkommen, also in reinen Eisenmeteoriten. Sind sie alsdann auch gleichzeitig, oder sind sie ungleichzeitig in ihrem Auftreten? und welchen von beiden gebührt der Altersvorzug?

Auch hier werden wir uns an bestimmte Merkmale festhalten können. Nehmen wir zunächst den schönen Meteoriten von Zacatecas zur Hand, den uns Hr. Oberbergrath Burkart aus Mexico mitgebracht hat. Er besteht aus einer Zusammensetzung von vielen Wallnuss-großen Eisenbrocken. Aber diese Brocken sind durchsät von zahlreichen, rundlichen und länglich rundlichen, öfters wurmförmigen Schwefeleisenkörpern von der Grösse von Hanfsamen bis zu der von kleinen Erbsen. Alle sind abgerundet, nirgends eckig, und unvollkommen in Eisen eingeschlossen. Betrachten wir unseren Seeläsgen, unsern schönen Lenarto, dann

Arva, die Nordamerikaner Sevier, Caryfort und Cosby, so wie Tejupilco und Bata: in allen finden wir bis Wallnufs grosse Magnetkiese von glatt abgerundeter Gestalt entweder völlig spärlich oder in Form von Kegelschnitten. Kleinere ähnliche Kiese zeigen Hauptmannsdorf, Tucuman, Bohumiliz, Carthago, Madoc, Schwetz, Elbogen, Chester, Claiborne, Lokport, Caille, Cap, Ruff, Putnan, Durango u. a. m. Kegelförmige Gestalten haben Rasgata, Seeläsgen, Ocatitlan, Bemdego, Ashville, Burlington, Senegal, Charlotte; aber alle sind an den Kanten abgerundet und sämmtlich in die Eisenmasse gänzlich eingeschlossen. Sie alle sind also Körper, die schon fertig und ausgebildet waren, als das Eisen um sie herumwuchs und sie in sich einschloß. Nirgends und niemals stört die Entwicklung des Eisens die Ausbildung der Magnetkiesgestalt, immer aber ist die räumliche Ausdehnung des Eisens von den Kiesen bedingt, unterbrochen und daran gebunden. Dass der Kies herauskrystallisiert wäre aus dem Eisen, etwa wie Leucit aus Laven, unterwerfe ich hier als chemisch undenkbar keiner Erörterung. Hier also ist unzweideutig *der Magnetkies das ältere, das Eisen aber das jüngere Glied der Zusammensetzung.* C

Eine dem Schwefel ähnliche Rolle spielt in den Meteoriten der *Kohlenstoff*. Es ist auffallend, dass unsere Chemiker uns kaum noch in einem Steinmeteoriten, etwa Madaras und Kakowa mit einem Minimum ausgenommen, Graphit mit Sicherheit nachgewiesen haben. Sollte keiner darin vorkommen? Dies ist etwas unwahrscheinlich. Oder sollte er ihnen bisher nur entgangen seyn? In Eisenmeteoriten tritt er desto häufiger und entschiedener auf. Ich besitze aus Cosby Wallnufs grosse Stücke von Graphit, die beim Zertrümmern dieser lockeren Eisenmasse herausgefallen sind. Caryfort, Sevier, Seeläsgen, Arva besitzen grosse Knollen von eingeschlossenem Graphite. In Pallas habe ich Graphit aufgefunden. Er ist in Menge vorhanden in Ixtlahuaca und Ocatitlan, in Xiquipilco, Manji und Tejupilco, dann in kleineren Anteilen in Lokport, Bohumiliz und Carthago, und

in blätteriger Gestalt in Kamtschatka. In allen diesen Fällen ist er frei eingeschlossen in Eisen und zwar in den mehresten Fällen gepaart mit Schwefeleisen, öfters darin eingehüllt. Der Graphit theilt also mit diesem das Verhältniss zum metallischen Eisen in den Eisenmeteoriten: das ist, er geht diesem in der Altersfolge voran und scheint fast coä mit dem Magnetkiese. In Kohlengestalt und in der von Kohlenwasserstoff [besitzen wir den Kohlenwasserstoff] besitzen wir den Kohlenstoff in Cosby zwischen den krystallinischen Eisenblättern, dann in den Steinmeteoriten von Alais, von Capland und neuerlichst nach der lehrreichen Untersuchung des Hrn. Wöhler in dem von Kaba. Aber in diesen letzteren Fällen lässt sich noch kein sicheres Urtheil über das relative Alter des Kohlenstoffs begründen. Wir müssen also bei der Erscheinung des Graphits in den Eisenmeteoriten stehen bleiben und hier sind wir auf sicherem Grund berechtigt zu sagen: *Der Graphit ist darin älter als das Eisen.*

Dafs der Graphit im Eisen isolirt vorkommt, eben so, dafs das Eisen neben dem Graphite immer kohlenstofffrei erscheint, wir also noch niemals im Meteorisen die Verbindungen von Meteorstahl oder Meteorroheisen gefunden haben, verdient vielleicht hier als einigermafsen auffallend bemerkt zu werden. Der Grund hievon liegt zuletzt wohl eben darin, dafs der Graphit älter ist und bereits präformirt zur Zeit, als er mit dem Eisen kalt in Berührung kam, und dieser Umstand dient umgekehrt wieder zum Belege, dafs in der That der Graphit älter seyn muss als das Eisen.

Welche Rolle ein dritter negativer Körper, das *Chlor* in den Meteoriten spielt, ist noch ununtersucht; wir wissen blofs, dafs es im Hainholz, im Tejupilco, im Claiborne, im Tazewell und anderweitig vorkommt; allein in welchen Verbindungen und Verhältnissen, das ist noch ganz im Dunkeln.

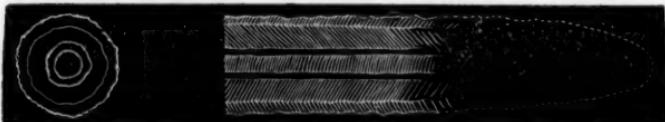
Noch nicht viel besser sind wir mit dem *Phosphor*, einer ebenfalls negativen Substanz, daran. Man hört zwar viel von Phosphornickeleisen reden, ja man hat ihm schon Namen

schöpfen wollen; allein ein Blick in meine chemische Tafel der Meteoriten zeigt, wie selten und wie wenig Phosphor bis jetzt in den Äerolithen wirklich nachgewiesen ist, so dass wir noch nicht in der Lage sind, über seine allgemeine Vorkommensverhältnisse irgend ein reifes Urtheil fällen zu können.

Fassen wir das Alles schliesslich ins Enge zusammen, so gewährt es uns folgende Ergebnisse: *Die nähern Bestandtheile, aus welchen die Meteoriten zusammengesetzt sind, sind nicht von gleichzeitiger Herkunft, wenigstens nicht in Bezug auf den Aufbau der Meteoriten, den sie in ihrer Vereinigung zu einem Ganzen ausmachen. Es lässt sich deutlich nachweisen, dass die Steinsubstanz darin, also die durch Sauerstoffgehalt negativen Bestandtheile, früher da waren, also älter sind, als die Sulfurete, der Graphit und das metallische Eisen, dass diesen im Alter der Magnetkies und der Graphit folgt; und dass erst zuletzt das metallische Eisen, der positive Bestandtheil, hinzutrat, sowohl in den Stein- als Eisenmeteoriten. Die Meteoritenbildung schritt also von den elektronegativen zum elektropositiven Bestandtheile fort.*

Fragt man nun weiter, auf welche Art die Natur diese Bildung in der angegebenen Zeitfolge vorgenommen habe, in welcher Weise sie dabei zu Werke gegangen und wie sie den Einbau eines Meteoriten endlich zu Stande gebracht habe, so habe ich in meiner vorangegangenen Abhandlung schon mehrfältig darüber Rechenschaft gegeben, dass wir allen Anfang von Gaszuständen, (nicht von Nebeln wie Laplace) ableiten müssen. Wir haben jetzt lauter Krystalle vor uns; Nebel sind aber bereits ausgebildete sehr kleine fertige Körperchen, *sind schon* krystallisiert und krystallisiren nicht mehr. Nebel sind in unseren Köpfen, nicht in dem Urzustande der Natur. Wir müssen also zurück zum Zustand der Materie, ehe sie Nebel seyn konnte, bis dahin zurück, wo sie noch krystallisirbar war und das kann hier kein anderer seyn, als der der Gasform. Und da zeigt sich denn auch bei genauer Prüfung

der Meteoriten, dass in der That kein anderer Zustand es war, aus dem sie hervorgingen, als eben der Gaszustand. Denn zuerst sehen wir die ältesten, die sauerstoffhaltigen Bestandtheile alle krystallisiert, oder doch krystallinisch, die Kugelchen, das Abreisbel, der Augit, Anorthit, Feldspath u. s. w. sind alle krystallinisch, der Olivin kommt bis zu den reinsten und vollendetsten Krystallformen vor. Dann ist das Schwefeleisen überall mit Blätterdurchgang ausgebildet. Ich erhielt aus einem grossen Exemplar von Sevier ein Stück reines Schwefelseisen, so gross wie ein halber Finger, es war beim Theilen herausgefallen und hatte die Gestalt eines Belemniten. Im Querschnitt, senkrecht auf die Axe geführt, zeigten sich deutlich concentrische Ringe; im Längsschnitt sah man wie diese stratenweise und schalig entlang dem ganzen Körper übereinander lagen. Der Fall kommt sicherlich selten genug vor, um einer Zeichnung werth zu seyn, die ich hier in folgender Figur befüge.



Man erkennt daraus aufs klarste, wie das Schwefeleisen sich gebildet und krystallinisch schichtenweise um seinen Kern sich gelagert hat. Die Schraffirungen zeigen die verschiedenen Richtungen des Blätterdurchganges jeder Kiesschicht. Nur an der ersten dünnen Schicht um den Kern herum konnte ich die Blätterung nicht gewahren. Aber der ganze Kegel war ein unbestreitbares Erzeugniß absatzweise fortgeschrittener freier Krystallisation.

Aber alles dieses wird vom Eisen, dem letzten Ankommlinge, an Klarheit der Hergänge übertrffen. Am deutlichsten ist dies wiederum in der Pallasgruppe ersichtlich. Der Zustand, in welchem das Eisen darin vorsindlich ist, deutet am vollständigsten zurück auf die Art und Weise seiner Herkunft. Es sind Stimmen laut geworden, welche gemeint haben, die Meteoriten seyen aus einer hohen Hitze, aus ei-

nem geschmolzenen Zustande hervorgegangen. Nichts kann irriger seyn als dies und steht in geradem Widerspruche mit dem Thatbestande. Wäre Pallas oder Brahin tropfbar-flüssig gewesen, so würde Olivin und Eisen niemals sich in eine gleichförmige Mengung geordnet haben. Das Metall würde zusammengegangen und vermöge seines dreimal so grofsen spec. Gewichts die losen Olivinkörner ausgeschieden und auf seine Oberfläche geschoben haben. Wir müfsten nach dem Schweregesetze einen Klumpen erhalten haben, dessen Korn eine Eisenkugel und dessen Oberfläche ein Glas- und Schlackengemenge von Silicaten wäre. Auf keine Weise könnten Schwefeleisen und Graphit sich darin in freiem Zustande erhalten haben. Es ist also aller Physik Hohn gesprochen, anzunehmen, ein Meteorit könnte jemals feuerflüssig gewesen seyn. Schon Prout hat dies vor mehr als einem halben Jahrhundert bei Gelegenheit des Meteoriten von Sigena dargethan (Gilbert's Ann. Bd. 24, S. 261 ff.). Im flüssigen Zustande müssen freilich seine Elemente gewesen seyn, sonst hätten keine krvstallinische Bildungen sich aus ihnen gestalten können, aber nicht im feuerflüssigen. Nun sehen wir aber am Eisen zuerst, dass es in den Meteoriten überall ebenso krystallinisch ist, wie die steinige Substanz. Aber noch mehr: wir finden, wenn wir irgend einen Meteoriten aus der Pallasgruppe schneiden, poliren, und das polirte Eisen mit Säure anätzen, dass es nach dem nämlichen Gesetze krystallisiert ist, wie die reinen Massen in den Eisenneteoriten; dass das Gesetz der Widmannstettenschen Figuren das ganze Eisennetz durchzieht, dieselben Legirungen da wie dort vorkommen und die Analyse dieses hakigen Eisens weist endlich nach, dass es aus denselben Mischungstheilen qualitativ und quantitativ besteht. Was aber dabei entscheidend für seine Herkunft und Bildungsweise ist, das besteht darin, dass die Eisenlegirungen *schichtenweise um die Olivine herum* sich geordnet haben. Wie mache ich dies dem Leser deutlich, falls ich einen finde? ich bitte einen Jaspis, einen Agat, einen Onyx, oder eine Chalcedonkugel sich zu denken, welche auf Schnitt

und Schliff die bekannten sogenannten **Fortificationszüge** zeigen. Sie sind dadurch entstanden, dass heisse kieselhaltige Wasser durchsickerten und in Drusen so lange an alle Wände verschiedene Kieselsinter absetzten, bis sie nach und nach davon vollgefüllt waren. Gerade so sieht das Eisen in den verschiedenen Meteoriten der Pallasgruppe aus. Die Kerne und Wände bilden die tesseralen und rundlichen Olivinkörner. Rund um sie her hat sich das Eisen hineingelegt. Alle Zwischenräume zwischen den Körnern sind mit Eisen ausgefüllt. Aber, wohlgemerkt, so, dass unmittelbar in der Berührung mit dem Olivine eine weissliche Eisenlegirung liegt. Dieser folgt eine zweite Schicht, welche genauer und anders schraffirt ist. Dann folgt eine dritte und endlich folgt eine dunkelgrau matte Füllung von Eisen. Diese verschiedenen Schichten liegen durchaus überall um die Olivinkörner gebändert herum und dadurch erzeugt sich auf jedem Schnitte das Bild der sogenannten **Fortificationszüge**. Wie kann nun das entstandenen seyn? Ganz offenbar auf keine andere Weise, als dadurch, dass der Olivin, ein Klunnen durch die eigene Schwere seiner Theile zusammengeballter Kugelchen, sich in einer Atmosphäre von Eisengas befand, und dieses schichtenweise sich in die Zwischenräume hinein langsam abgelagert, einkrystallisiert hat. Das ging so lange fort, bis die Zwischenräume alle ausgefüllt waren. Es muss so gegangen seyn, weil es anders gar *nicht gehen konnte*. Die Thatsachen, die Art wie das Eisen zwischen die Olivine schichtig hineinkrystallisiert sich uns darlegt, sie blätterweise überkleidet, verräth den Hergang bei seiner Bildung. Es war eine successive Ablagerung von Eisenhaut auf Eisenhaut; jede folgende krystallisierte sich an die vorangegangenen an; dieser Vorgang waltete durch den ganzen Olivinkugelchenklumpen und in alle seine Zwischenräume und Winkel gleichförmig hinein; er muss also ganz in einem Bade von krystallisationsfähiger Substanz, in einer Atmosphäre von Eisengas sich befunden haben, welche stufenweise die verschiedenen Legirungen in die Zwischenräume ablachte. Dass das Eisen

nicht zwischen die Olivine hineingeschmolzen worden seyn kann, habe ich dargethan, das es nicht hineingeprefst, nicht hineingequetscht worden seyn kann, zeigt sein Zustand, in welchem es symmetrisch um die Olivine herumgelagert ist, das es nicht krystallinisch vorgebildet sich darin hineingelagert haben kann, zeigt seine Schichtenbildung um die Stein-körner herum; es bleibt also nichts, als (ein Einkrystallisiren dazwischen hinein aus einem unbekannten, undenkbaren Medium oder aber) *die Krystallisation aus dem Gasszustande*. Soweit unsere Kenntnisse in Physik und Chemie bis heute reichen, scheint uns auch keine andere denkgesetzlich zulässige Annahme übrig zu bleiben, als diese letzte, die dann aber mit allen Thatumständen vollständig übereinstimmt.

Zu diesen Untersuchungen wird man sich immer zunächst am besten an die Pallasgruppe halten, bei welcher die Bestandtheile am reinsten und deutlichsten ausgeprägt sind. Aufserdem zeigt sie das Merkwürdige, das in ihr nirgends abgeriebene Geschiebe und folglich auch gar *kein Abreis sel* vorkommt, vielmehr aller Stoff darin in reiner primitiver Ausbildung vorhanden ist. Die Aufgabe lässt sich daher aus ihr mit einer Klarheit lösen, wie bei keiner anderen Meteoritengruppe. Von ihr aus ist es dann leicht, die Folgerungen auf die anderen Gruppen zu übertragen und sofort das ganze der Meteoritenerscheinung zu unspannen.

Ein eifriger Naturforscher hat mir noch den Einwurf gemacht, das ich zu weit gehe, wenn ich alles Ding am Ende aus Gasszustand ableite; es könnten ja die Meteoriten und Gestirne gleich fertig aus der Hand Gottes hervorgegangen seyn, denn wenn Gott Gas mit Kräften begaben könnte, so könnte er ja eben so leicht sie verbunden als feste Körper herstellen. Wer möchte dem widersprechen! Hat doch der liebe Gott grofsmächtige Elephanten, arge Tiger, Katzen, kluge und dumme Menschen, ganz fertig in die Welt gesetzt, warum nicht auch fertige Weltspäne, wie *Chladni* spricht! dawider ist gar nichts einzuwenden. Doch so lange wir sehen, das die Natur in der ganzen langen Reihe ihrer Erzeugnisse überall vom Einfachern zum Zu-

sammengesetzteren fortschreitet, wollen wir es einstweilen noch versuchen, ihrer Spur, niedersteigend vom Zusammengesetzteren zum Einfacheren, nachzugehen und darin so weit einzudringen, als es menschliche Erkenntniß mit menschlichen Geistesmitteln an der Hand fester physikalischer Gesetze vermag, und dies reicht genau bis zu den Gaszuständen aller Materie, deren Wirksamkeit sich nirgends deutlicher ausspricht, als gerade in den Meteoriten, diesen primitiven Gebilden des Weltalls.

Die Antworten auf die im Eingange dieses Aufsatzes gestellten Fragen fallen also dahin aus:

1. Allen Thatsachen nach, die uns vorliegen, müssen wir schließen, daß sämmtliche Elemente, welche an der Zusammensetzung der Meteoriten Theil nahmen, *im Ursprunge sich in Gasform befanden*, dann zu Krystallen zusammenhaten und zuletzt zu Meteoriten vereinigten.

2. Die verschiedenen näheren Bestandtheile der Meteoriten sind nicht gleichzeitig, sondern *zu verschiedenen Zeiten* zu einem Gesamtgebilde, zu einem Stein- oder Eisenklumpen, getreten.

3. Als das *älteste Glied* muß man die ausgesprochenen *Olivine* und die sie in vielen Meteoriten vertretenden runden und runderlich länglichen Kugelchen ansehen, welche in der Benaresgruppe am reichlichsten, in der Mässinggruppe am deutlichsten ausgeprägt sind. Benachbart erscheinen verschiedene andere steinige Glieder, deren Altersfolge noch nicht ausgemittelt ist, z. B. die schwarzen Eisenoxydkörner, die eine große Rolle spielen, der Augit, Labrador, Feldspath u. s. w.

4. Es folgt nun der *Magnetkies*. In den Steinmeteoriten ist er das *jüngere Glied*, in den Eisenmeteoriten ist er das *ältere*.

5. Der *Graphit* in den Eisenmeteoriten ist älter als das Eisen, und wie es scheint, auch älter als das Schwefeleisen darin.

6. Das *metallische Eisen mit dem Nickel* ist das *jüngste Glied* in der ganzen Zusammensetzung.

7. Die Steinmeteoriten sind insgesamt die älteren, die Eisenmeteoriten die jüngeren Gebilde.

8. Der *negative Sauerstoff* und seine Verbindungen, so wie der Kohlenstoff als Graphit zeigen sich im Allgemeinen als die *ältesten* Bestandtheile, und so lange jener vorhanden und wirksam war, verwandelte er auch das Eisen in Eisenoxyd; später, wo er nicht mehr wirksam und, wie es scheint, frei nicht mehr vorhanden war, traten die *positiven Metalle* regulinisch auf und beherrschten endlich die Bildungsvorgänge.

VIII. *Ueber das Unterniobfluorid;*
von H. Rose.

Das Hydrat der Unterniobsäure löst sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit großer Leichtigkeit in Fluorwasserstoffsäure auf, besonders wenn dieselbe rauchend ist. Aber auch die Lösung der Säure in der sehr concentrirten Fluorwasserstoffsäure setzt nach 24 Stunden keine Krystalle eines Fluorids ab. Erhitzt entwickelt sich aus der Lösung Fluorwasserstoffsäure und behutsam zur Trockniß abgedampft, stößt die trockene Masse beim stärkeren Erhitzen und beim Glühen unter starkem Decrepitiren dicke weisse Dämpfe von Fluorid aus, endlich aber bleibt Unterniobsäure zurück, welche heis stark gelb erscheint (nach dem Erkalten weiss wird), und ein etwas blätteriges Gefüge hat.

Die geglühte Säure löst sich zwar nicht in Fluorwasserstoffsäure auf; sie verbindet sich aber wenigstens zum Theil mit derselben; denn hat man die geglühte Unterniobsäure mit Fluorwasserstoffsäure übergossen, das Ganze in einer Platinschaale bis zur Trockniß abgedampft, und den Rückstand mit Wasser behandelt, so läuft beim Filtriren in einem Silbertrichter das Waschwasser etwas milchig durchs Fil-

trum, und beim Glühen der getrockneten Säure entstehen weisse Dämpfe und es verflüchtigt sich Unterniobfluorid.

Wird geglühte Unterniobsäure in einer Platinretorte mit Fluorwasserstoffsäure übergossen, darin erhitzt und werden die Dämpfe in Wasser geleitet, so destillirt nur Fluorwasserstoffsäure über, und das Wasser enthält keine Unterniobsäure, auch wenn man in der Retorte das Ganze bis zur Trockniß destillirt.

1,205 Grm. geglühter Unterniobsäure wurden mit rauchender Fluorwasserstoffsäure übergossen, und bei sehr ginder Temperatur abgedampft. Die Säure hatte ihr Ansehen sehr verändert, und ein gummiartiges Ansehen angenommen. Beim Glühen entwickelten sich starke weisse Dämpfe, besonders beim Zutritt der Luft. Als nach längerem Glühen keine Entwicklung von Dämpfen mehr wahrzunehmen war, wog der Rückstand 1,182 Grm. Wurde derselbe mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, so konnten weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Erhitzen Dämpfe von Fluorwasserstoffsäure wahrgenommen werden. Als die Schwefelsäure verjagt, und der Rückstand in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak gebrüht worden, wog derselbe 1,165 Grm. Die gebrühte Unterniobsäure hatte also durch die Behandlung mit Fluorwasserstoffsäure 3,32 Proc. an Gewicht verloren.

Wird gebrühte Unterniobsäure in einer Platinretorte mit Fluorwasserstoffsäure übergossen, und setzt man dann concentrirte Schwefelsäure hinzu, so entwickeln sich schon ohne äußere Erhitzung Dämpfe von Unterniobfluorid. Werden dieselben in Wasser geleitet, so scheidet sich Unterniobsäure aus. Wird aber die Platinretorte erhitzt, so hört die Entwicklung von Unterniobfluorid vollständig auf, und es destillirt dann nur Fluorwasserstoffsäure über. Durch den Einfluss der Schwefelsäure wird beim Erhitzen das Fluorid zersetzt, das sich bei gewöhnlicher Temperatur durch Wasserentziehung gebildet hat. Es ist dies bei der Kieselsäure bekanntlich nicht der Fall, indem Fluorkiesel nicht durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt wird. Es wird aber dennoch schwer seyn, die Unterniobsäure von der Kieselsäure

durch Fluorwasserstoffsäure und nachherigem Zusetzen von Schwefelsäure von einander zu scheiden, da anfangs sich Fluorid des Niobs entwickelt, ehe die Schwefelsäure einwirken kann; man müfste die Operation in einer Platinretorte vornehmen, und die Unterniobsäure, welche sich anfangs aus dem übergegangenem Fluorid gebildet hat, noch besonders bestimmen.

Das Unterniobfluorid verbindet sich wie das Tantal- und Niobfluorid mit andern Fluormetallen. Es konnten indessen keine Verbindungen dieser Doppelsalze mit saurem Fluorkalium und saurem Fluornatrium erhalten werden.

Unterniobfluoridkalium. — Es wurde auf dieselbe Weise wie das Kaliumsalz des Tantal- und Niobfluorids dargestellt. Bei der verschiedenen Bereitung bildete es bald ein krystallinisches Pulver, bald krystallinische Schüppchen oder auch nadelförmige Krystalle.

Das bei 100° C. getrocknete Salz löste sich schon in einer sehr geringen Menge von heißem Wasser auf, die Lösung trübe sich nach wenigen Minuten, die Trübung verschwand nicht durchs Erhitzen, auch nicht durch mehr hinzugefügtes Wasser, aber sogleich durch einen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure. Erst wenn die Lösung abgedampft wurde und die Schwefelsäure sich zu verflüchtigen anfing, schied sich Unterniobsäure aus, die sich aber wiederum vollständig löste, als noch weiter erhitzt wurde. Es wurde mit dem Erhitzen so lange fortgefahren, bis alle überschüssige Schwefelsäure fortgetrieben worden. Die erkalte Masse wurde dann mit heißem Wasser behandelt und die Unterniobsäure von dem schwefelsauren Kali getrennt.

Die Anschlüsse von verschiedenen Darstellungen des Salzes geben bei der Analyse folgende Resultate:

I. 2,097 Grm. des krystallisierten lufttrockenen Salzes bis zu 120° C. erhitzt verloren 0,019 Grm., und wogen 2,078 Grm. welche durch die Untersuchung 0,845 Grm. Unterniobsäure und 1,517 Grm. schwefelsaures Kali gaben. Die Zusammensetzung des Salzes im Hundert ist daher:

Kalium	32,77
Niob	32,64
Fluor (als Verlust)	34,59
	100,00

Das Unterniobfluorid, welches in dem Salze enthalten ist, muß der Unterniobsäure analog aus $2\text{Nb} + 3\text{F}$ bestehen. Dann nimmt das Niob im Salze 18,88 Fluor auf; das Kalium ist darin mit 15,77 Fluor verbunden. Das gibt 34,65, was ziemlich genau dem Verluste bei der Analyse entspricht. Jene Fluormengen verhalten sich nahe wie 5:6. Danach wäre die Zusammensetzung des Salzes $5\text{KF} + 2\text{NbF}_3$; aber es ist $2\text{KF} + \text{NbF}_3$ gemengt mit etwas (einem halben Atomgewicht) freiem Fluorkalium. Es ist mir dies um so wahrscheinlicher, als das Salz bei 100° etwas Wasser verlor, das sehr häufig in dem Fluorkalium als Krystallwasser enthalten seyn kann.

II. 1,668 Grm. des Salzes von einer anderen Bereitung gaben durch die Analyse 0,721 Grm. Unterniobsäure und 1,120 Grm. schwefelsaures Kali. Bei einer Wiederholung der Untersuchung von dem Salze desselben Anschusses wurden von 1,664 Grm. der Verbindung 0,720 Grm. Unterniobsäure und 1,116 Grm. schwefelsaures Kali erhalten. Hiernach ist die Zusammensetzung des Salzes

	I.	II.
Kalium	30,09	30,99
Niob	34,71	34,73
Fluor (als Verlust)	35,20	35,18
	100,00	100,00

Die Mengen von Fluor, welche mit dem Kalium und dem Niob verbunden sind, sind bei I 14,47 und 20,04 und bei II 14,47 und 20,07, was mit den Fluormengen, die sich aus dem Verlust ergeben, übereinstimmt. Es ist also auch dieses Salz $2\text{KF} + \text{NbF}_3$, gemengt mit KF , nur mit einer geringeren Menge als in dem Salze des ersten Anschusses.

III. 0,402 Grm. eines Salzes von einem anderen Anschusse gaben, als das Salz im Wasser gelöst, und die Säure durch Ammoniak gefällt worden, 0,178 Grm. Unter-

niobsäure und 0,256 Grm. schwefelsaures Kali. Das gibt im Hundert:

Kalium	28,50
Niob	35,57
Fluor (als Verlust)	35,93
	100,00.

Die Fluormenge, welche das Kalium und das Niob erfordern sind 13,71 und 20,58, die sich wie 2:3 verhalten. Hiernach besteht dieser Anschuhs des Salzes aus reinem $2\text{KF} + \text{Nb F}_3$.

Die Verbindungen des Fluorkaliums mit dem Unterniobfluorid röthen stark das Lackmuspapier. Im Platinlöffel erhitzt, schmelzen sie leicht, bleiben auch länger geschmolzen, als die Verbindungen des Fluorkaliums mit dem Tantalfluorid; sie färben dabei die Flamme violett, wie Kalisalze überhaupt. Nach langer Zeit werden sie unschmelzbar und blau, wie dies auch bei den analogen Verbindungen des Tantals und des Niobs der Fall ist. Befeuchtetes Lackmuspapier wird dann geblätzt.

Unterniobsäure mit saurem Fluorkalium im Platinlöffel geschmolzen wird blau, wenn sie so lange damit erhitzt wird, dass das Ganze unschmelzbar geworden ist.

Unterniobfluoridnatrium. — Wie das Niobfluoridnatrium verbindet es sich mit Fluornatrium-Fluorwasserstoff, doch nicht in so einfachen bestimmten Verhältnissen, wie dieses Salz:

I. 3,039 Grm. von einem Salze, das nur zwischen Fließpapier getrocknet worden, verloren durch Trocknen bei 100° 0,349 Grm. und wogen daher nur 2,690 Grm. Es wurden aus ihnen erhalten

Natrium	17,28
Niob	40,59
Fluor (als Verlust)	42,13
	100,00.

Die Mengen von Fluor, welche das Natrium und das Niob aufnehmen, sind 14,02 und 23,48. Es sind also 4,63 Fluorwasserstoff im Salze enthalten, die 4,4 Fluor entspre-

chen. — Das Salz besteht wesentlich aus $\text{NaF} + \text{Nb F}^3$ mit $\text{NaF} + \text{HF}$, das in keinem bestimmten Verhältnisse zu ersterer Verbindung steht, und außerdem ist noch NaF darin enthalten.

II. 1,101 Grm. des Salzes von einem andern Anschusse wurden mit Wasser gelöst, und mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul versetzt. Es geschah dies eigentlich in der Meinung, dass das Salz eine reine Verbindung von Fluornatrium mit Unterniobfluorid wäre, und ehe die Anwesenheit von saurem Fluornatrium darin bekannt war, weil sonst gewifs nicht dieser Gang der Untersuchung eingeschlagen worden wäre. Es entstand auch nur anfangs eine geringe Trübung, aber nach und nach erzeugte sich ein flockiger Niederschlag von schwach gelber Farbe, der auf einem Silbertrichter mit Wasser ausgewaschen wurde, zu dem etwas salpetersaures Quecksilberoxydul hinzugefügt worden war. Durchs Glühen hinterließ derselbe 0,197 Grm. Unterniobsäure. In der filtrirten Flüssigkeit aber setzte sich durch die Länge der Zeit wiederum ein Niederschlag ab, der nach dem Glühen 0,170 Grm. Unterniobsäure hinterließ. Aus der getrennten Lösung wurde durch Schwefelwasserstoffgas das Quecksilber entfernt; das Schwefelquecksilber hinterließ nach dem Glühen 0,016 Grm. Unterniobsäure. Die Flüssigkeit wurde nun mit Schwefelsäure zur Trockniß abgedampft, und noch 0,121 Grm. (im Ganzen also 0,504 Grm.) Unterniobsäure so wie 0,692 Grm. schwefelsaures Natron erhalten. Die Zusammensetzung des Salzes ist also:

Natrium	20,43
Niob	36,78
Fluor (als Verlust)	42,79
	100,00

Die Mengen des Fluors, welche im Salze mit Natrium und mit Niob verbunden sind, sind 16,60 und 21,27. Es sind also 4,92 Proc. Fluorwasserstoff darin vorhanden, die 4,67 Fluor enthalten. — Das Salz ist daher wie das vorige wesentlich $\text{NaF} + \text{Nb F}^3$ mit $\text{NaF} + \text{HF}$, und enthält

außerdem noch NaF , aber doch nicht so viel, als nöthig ist, um die Verbindung $2\text{NaF} + \text{NbF}_3$ zu bilden.

III. 2,147 Grm. des Salzes von einem dritten Anschusse, bei 100° C. getrocknet, gaben 1,117 Grm. Unterniobsäure und 1,185 Grm. schwefelsaures Natron. Es sind daher im Salze im Hundert enthalten:

Natrium	17,91
Niob	41,78
Fluor (als Verlust)	40,31
	100,00.

Das Salz ist sehr ähnlich dem des ersten Anschusses, und muß daher auch wie dasselbe zusammengesetzt betrachtet werden. Die Fluormengen, welche das Natrium und das Niob aufnehmen, sind 14,55 und 24,17.

Die Verbindungen des Fluornatriums mit dem Unterniobfluorid röthen befeuchtetes Lackmuspapier, schmelzen nicht im Platinlöffel erhitzt, rauchen dabei aber stark. Der Rückstand ist nicht blau, und bläut nicht befeuchtetes Lackmuspapier.

IX. Ueber die chemische Polarisation des Sauerstoffes; von C. F. Schönbein.

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus d. Verhandl. der Naturforsch. Gesellschaft zu Basel, 1859.)

Nachdem einmal die Thatsachen ermittelt waren, aus denen ich den Schluss ziehen zu dürfen glaubte, daß der Sauerstoff in zwei thätigen Zuständen existiren könne, welche sich zu einander wie positiv zu negativ verhalten, so mußte ich für möglich, ja wahrscheinlich halten, daß unter geeigneten Umständen der neutrale Sauerstoff chemisch polarisiert werde, d. h. in seinen beiden gegensätzlichthätigen Zuständen: als Θ und Θ' gleichzeitig auftrete, gerade so, wie die

beiden Elektricitäten, von denen nie nur die Eine hervorgerufen werden kann, ohne daß nicht gleichzeitig auch die entgegengesetzte im aquivalenten Verhältniß zum Vorschein käme. In wie weit die Ergebnisse meiner neuesten über diesen Gegenstand angestellten Untersuchungen die Richtigkeit einer solchen Vermuthung dargethan haben, werden die nachstehenden Angaben zeigen.

I. Ueber die bei der langsamen Verbrennung des Phosphors stattfindende chemische Polarisation des neutralen Sauerstoffes

Es dürfte zum leichteren Verständniß der weiter unten beschriebenen Thatsachen dienlich seyn, wenn ich zuvörderst das charakteristische Verhalten eines aus wässriger phosphorichter Säure und Wasserstoffsuperoxyd künstlich bereiteten Gemisches zu einer Reihe verschiedenartiger Substanzen näher angebe.

- 1) Besagtes Gemisch mit verdünnter Chromsäurelösung (1 Proc. CrO_3 enthaltend) zusammengebracht, färbt sich erst blau, entwickelt aber bald gewöhnliches Sauerstoffgas und wird dauernd grün in Folge der Bildung eines Chromoxydsalzes. Verdünnte phosphorische Säure für sich allein reducirt die gelöste Chromsäure nicht, wie auch aus einem Gemisch beider Säurelösungen selbstverständlich kein Sauerstoffgas sich entbindet.
- 2) Das Gemisch entfärbt augenblicklich die Uebermangansäure- oder Kalipermanganatlösung unter lebhafter Entwicklung gewöhnlichen Sauerstoffgases und Bildung eines Manganoxydsalzes. Reine verdünnte phosphorische Säure reducirt zwar auch die Uebermangansäure zu Oxydul, aber langsamer und natürlich ohne Entbindung von Sauerstoffgas.
- 3) Das Gemisch entwickelt mit Bleisuperoxyd gewöhnliches Sauerstoffgas unter Bildung eines Bleioxydsalzes.
- 4) Das stark mit Wasser versetzte Gemisch bläut den verdünnten Jodkaliumkleister nicht mehr für sich al-

lein (das concentrirtere Gemisch thut dies), augenblicklich aber beim Zufügen einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung (aus einem Theil krystallisirten Salzes und 500 Theilen Wassers bestehend). Natürlich bringt die reine verdünnte phosphoriche Säure diese Bläuung nicht hervor, und ich will bei diesem Anlasse die unlängst von mir gemachte Angabe in Erinnerung bringen, nach welcher die kleinsten im Wasser enthaltenen Mengen von HO_2 dadurch entdeckt werden können, dass man einer solchen Flüssigkeit erst etwas verdünnten Jodkaliumkleister beimengt und dann einige Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung zufügt. Im Falle der Anwesenheit schwächster Spuren von Wasserstoffsuperoxyd färbt sich sofort das Gemisch noch deutlich blau.

- 5) Das Gemisch, durch Indigolösung auch nur mässig stark gebläut, entfärbt sich bei gewöhnlicher Temperatur nur allmäthlich, beim Zufügen einiger Tropfen Eisenvitriollösung aber augenblicklich.
- 6) Das Gemisch kann stundenlang auf einer Temperatur von 100° erhalten werden, ohne dass es das Vermögen einbüßte, unter Mitwirkung einer verdünnten Eisenoxydalsalzlösung den Jodkaliumkleister zu bläuen.
- 7) Platinmohr, mit dem Gemisch in Berührung gesetzt, verursacht keine wahrnehmbare Sauerstoffgasentwicklung; bei längerem Schütteln dieses Metallpulvers mit der Flüssigkeit geht jedoch deren Fähigkeit, unter Beihilfe der Eisenvitriollösung den Jodkaliumkleister zu bläuen, völlig verloren.
- 8) Das Gemisch kann tagelang mit fein zertheiltem Phosphor in Berührung stehen, ohne dass es aufhört, den Jodkaliumkleister beim Zufügen von Eisenvitriollösung zu bläuen, bei noch längerem Zusammenstehen geht jedoch dieses Bläuungsvermögen verloren.

Sehen wir nun, wie die saure Flüssigkeit sich verhält, welche bei der Einwirkung des Phosphors auf feuchtes atmosphärisches oder (mittelst der Luftpumpe) verdünntes

reines Sauerstoffgas entsteht, und in welcher die Chemiker bis jetzt nichts anderes als phosphorische Säure nebst einiger Phosphorsäure gefunden haben.

Läßt man eine Anzahl zoll-langer Phosphorstücke von reiner Oberfläche, zur Hälfte in Wasser tauchend, bei einer Temperatur von 16 bis 20° in einer offenen Porcellanschaale 18 bis 24 Stunden liegen, so wird die vom Phosphor abgegossene saure Flüssigkeit folgende Reactionen zeigen.

- 1) Beim Vermischen der Flüssigkeit mit einigen Tropfen verdünnter Chromsäurelösung färbt sie sich anfänglich etwas blau; es tritt jedoch sofort eine mehr oder minder reichliche Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases ein, je nach längerer oder kürzerer Einwirkung des Phosphors auf den atmosphärischen Sauerstoff, und nimmt das Gemisch, falls nicht zu viel Chromsäure angewendet worden, dauernd eine rein grüne Färbung an, welche von einem Chromoxydsalze herührt, wie daraus erheilt, daß sich aus der grünen Flüssigkeit Chromoxyd fällen läßt.
- 2) Uebermangansäure- oder Kalipermanganatlösung wird durch unsere Flüssigkeit augenblicklich entfärbt unter Entwicklung gewöhnlichen Sauerstoffgases und Bildung eines Manganoxydsalzes.
- 3) Mit Bleisuperoxyd in Berührung gesetzt, entbindet die Flüssigkeit gewöhnliches Sauerstoffgas unter Bildung eines Bleioxydsalzes.
- 4) Die gehörig mit Wasser versetzte Flüssigkeit vermag für sich allein den verdünnten Jodkaliumkleister nicht zu bläuen (die concentrirtere thut dies); fügt man aber diesem Gemisch einige Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung zu, so tritt augenblicklich die tiefste Bläuing ein.
- 5) Die mit Indigotinctur gebläuete Flüssigkeit entfärbt sich bei gewöhnlicher Temperatur nur allmählich, augenblicklich aber beim Zufügen einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung.
- 6) Die Flüssigkeit kann stundenlang unter jeweiliger

Ergänzung des verdampften Wassers im Sieden erhalten werden, ohne das Vermögen einzubüßen, den Jodkaliumkleister unter Beihilfe einer verdünnten Eisenoxydulsalzlösung zu bläuen.

- 7) Platinmohr in die Flüssigkeit eingeführt, verursacht keine sichtliche Entbindung von Sauerstoffgas, wird derselbe aber längere Zeit mit der Flüssigkeit geschüttelt, so verliert diese die Fähigkeit, den Jodkaliumkleister zu bläuen.
- 8) Die Flüssigkeit kann tagelang mit fein zertheiltem Phosphor in Berührung stehen, ohne die Fähigkeit zu verlieren, den Jodkaliumkleister mit Hülfe von Eisenvitriollösung zu bläuen, bei noch längerem Zusammenstehen wird jedoch dieses Vermögen eingebüßt.

Vergleichen wir das Verhalten unserer Flüssigkeit mit demjenigen des aus PO_3 und HO_2 künstlich bereiteten Gemisches, so zeigt sich zwischen beiden die vollkommenste Uebereinstimmung, welcher Gleichheit halber wir auch wohl zu dem Schlusse berechtigt sind, daß in besagter Flüssigkeit HO_2 enthalten sey und somit bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in atmosphärischem oder reinem Sauerstoffgase außer phosphorichter Säure auch noch Wasserstoffsperoxyd, und zwar unter geeigneten Umständen in merklicher Menge gebildet werde.

Ich will im Vorbeigehen bemerken, daß es leicht ist, eine Flüssigkeit zu erhalten, welche z. B. mit Kalipermanganatlösung vermischt, verhältnismäfsig wenigstens, viel Sauerstoffgas liefert, wie aus nachstehenden Angaben erhellen wird. Nachdem ich sechs Zoll lange und ziemlich dicke Phosphorstücke, zur Hälfte ihres Umfanges mit Wasser bedeckt, in einer entsprechend großen offenen Porcellanschale bei einer Temperatur von 18° etwa zwanzig Stunden lang der Einwirkung der atmosphärischen Luft ausgesetzt hatte, entbanden zehn Cubikcentimeter der vom Phosphor abgegossenen und in einer graduirten Röhre mit Kalipermanganatlösung vermischten Flüssigkeit zwölf Cubikcen-

timeter gewöhnlichen Sauerstoffgases, was die Anwesenheit einer schon merklichen Menge von Wasserstoffsuperoxyd anzeigen. Bei geeignetem Verfahren habe ich Flüssigkeiten erhalten, welche noch stärker als die eben erwähnte mit HO_2 beladen waren, und ich will bei dieser Gelegenheit noch nachträglich bemerken, dass nur eine an Wasserstoffsuperoxyd verhältnismäsig reiche Flüssigkeit durch verdünnte Chromsäurelösung noch merklich geblätzt wird.

Es mag allerdings auffallend erscheinen, dass neben der für leicht oxydirbar geltenden phosphorischen Säure Wasserstoffsuperoxyd, welches so bereitwillig die Hälfte seines Sauerstoffes an eine Reihe oxydirbarer Materien abgibt, zu bestehen und sich zu bilden vermag, wie es auch sonderbar genug aussieht, dass sogar Phosphor mit HO_2 in Berührung stehen kann, ohne dasselbe sofort zu Wasser zu reduciren. Indessen kennen wir bereits mehrere That-sachen ganz gleicher Art, wie z. B. das ozonisirte Terpen-tinöl und den gleich beschaffenen Aether, in welchen Substanzen activer Sauerstoff neben sonst so leicht oxydirbaren Materien zu bestehen vermag.

Vor Allem muss ich nun auf den bedeutsamen Umstand aufmerksam machen, dass in dem Wasser, welches den der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes ausgesetzten Phosphor bespült, so lange auch nicht die geringste Spur von Wasserstoffsuperoxyd ($\text{HO} + \Theta$) sich auffinden lässt, als noch kein ozonisirter Sauerstoff (Θ) zum Vorschein gekommen, dass aber bald nach merklich eingetretener Ozonisation von O auch HO_2 in dem besagten Wasser nachweisbar ist.

Dieses gleichzeitige Auftreten von Θ und $\text{HO} + \Theta$ lässt sich in folgender Weise leicht ermitteln. Man bringe einige (in mehrere Stückchen zertheilte) Gramme Phosphors von reiner Oberfläche in ein kleines Becherglas, dessen Boden mit so viel Wasser bedeckt ist, dass letzteres einen Theil des Phosphors bespült. Ist die Temperatur 18 bis 20°, so kommt unter diesen Umständen bald ozonisirter Sauerstoff zum Vorschein, wie man sich hievon durch ein befeuchtetes

Stück Jodkaliunstärkepapiers leicht überzeugen kann. Giebt man nun dem Wasser des Gefäßes eine kreisende Bewegung so, daß die Flüssigkeit die Phosphorstücke bald bedeckt, bald davon wieder abläuft, und hat man diese Operation auch nur wenige Minuten lang fortgesetzt, so enthält jetzt das vom Phosphor abgegossene Wasser schon so viel HO_2 , daß dessen Anwesenheit mittelst verdünnten Jodkaliunkleisters und eines Tropfens Eisenvitriollösung nachgewiesen werden kann.

Ein solches gleichzeitiges Auftreten des ozonisierten Sauerstoffes in der über dem Phosphor stehenden Luft mit dem Wasserstoffsuperoxyd in dem den Phosphor bespülenden Wasser muß um so auffallender erscheinen, als nach meinen neueren Versuchen Θ und $\text{HO} + \Theta$ beim Zusammenschüttern in gewöhnlichen Sauerstoff und Wasser sich umsetzen. Wie lange ich auch ozonisierten oder gewöhnlichen Sauerstoff mit Wasser behandeln möchte, niemals ist es mir gelungen, dadurch selbst nur Spuren von Wasserstoffsuperoxyd zu erhalten, welches negative Ergebnis wohl zu dem Schluß berechtigt, daß das bei der langsamen Verbrennung des Phosphors auftretende Wasserstoffsuperoxyd weder aus dem gleichzeitig zum Vorschein kommenden ozonisierten, noch aus gewöhnlichem Sauerstoff entstanden sey. Was übrigens schon der einfache Umstand unwahrscheinlich machen muß, daß der thätige Sauerstoff von HO_2 im Θ -Zustande sich befindet, während der ozonisierte Sauerstoff $= \Theta$ und der gewöhnliche $= \text{O}$ ist.

Kann aber $\text{HO} + \Theta$ nicht aus HO und Θ oder O sich bilden und ist es Thatsache, daß nur dann Wasserstoffsuperoxyd sich erzeugt, wenn ozonisirter Sauerstoff zum Vorschein kommt, so fragt es sich, in welchem ursächlichen Zusammenhange dieses gleichzeitige Auftreten von positiv- und negativ-activem Sauerstoffe stehe. Mit Bezug auf Θ und Θ , welche bei der langsamen Verbrennung des Phosphors auftreten: Θ im freien Zustande und Θ an Wasser gebunden, ist es gewiß, daß beide aus O entspringen, welche Thatsache meines Bedenkens zu der Annahme führen

muß, daß unter dem Berührungseinflusse des Phosphors der unthätige oder neutrale Sauerstoff chemisch entzweit, polarisiert, differencirt, in zwei gegensätzlich thätige Zustände versetzt werde, oder wie man sonst immer diesen merkwürdigen Vorgang bezeichnen mag.

Da das Wasser mit positiv-aktivem Sauerstoff verbindbar ist, so nimmt jene Flüssigkeit dieses Θ auch auf, um damit $\text{HO} + \Theta$ zu bilden, während der gleichzeitig auftretende negativ-active Sauerstoff seiner Gasförmigkeit halber theilweise in die über dem Phosphor stehende Luft als Ozon sich zertreut, dem größeren Theile nach aber sofort verwendet wird zur Bildung von phosphorichter Säure, welche obigen Angaben nach, wie auch der Phosphor selbst, mit HO_2 in Berührung stehen kann, ohne diesem sofort seinen thätigen Sauerstoff zu entziehen. Möglich, ja wahrscheinlich ist, daß Anteile der unter dem polarisirenden Einflusse des Phosphors hervorgerufenen Θ und Θ sofort wieder zu O sich ausgleichen.

Wie man aus den voranstehenden Angaben ersieht, sind die bei der langsamen Verbrennung des Phosphors stattfindenden Vorgänge weniger einfach, deshalb aber auch interessanter, als man dieselben sich bisher gedacht, und sie haben mich aufs Neue überzeugt, daß in ihnen ein chemisches Fundamentalphänomen uns vorliegt, welches einmal richtig und vollständig verstanden, nicht fehlen kann, zu einer namhaften Erweiterung der theoretischen Chemie zu führen.

Natürlich sind wir dermalen noch nicht im Stande, die nahe liegenden Fragen zu beantworten: auf welchem Grunde die Θ - und Θ -Zustände des Sauerstoffes beruhen, und wie der Phosphor den neutralen Sauerstoff polarisire. Das Einzige, was wir im Interesse der Wissenschaft für jetzt zu thun vermögen, ist, nachzuweisen, daß die durch den Phosphor bewerkstelligte chemische Polarisation des indifferenten Sauerstoffes keine vereinzelte, sondern allgemeine Thatsache sey, und der Inhalt der nachstehenden Mittheilungen wird,

wie ich glaube, diesem nächstliegenden Ziele schon etwas näher uns bringen.

II. Ueber die bei der langsamten Verbrennung des Aethers stattfinnende chemische Polarisation des neutralen Sauerstoffes.

Es ist eine schon längst bekannte Thatsache, dass wie der Phosphor, so auch der Aether langsam verbrennen kann, und bald nachdem ich ermittelt hatte, dass bei der langsamten Verbrennung des erst genannten Körpers ozonisirter Sauerstoff auftrete, fand ich, dass auch bei derjenigen des Aethers eine in ihren oxydirenden Wirkungen das Ozon nachahmende Materie zum Vorschein komme. (Man sehe hierüber meine 1845 erschienene Denkschrift. »Ueber die langsame und rasche Verbrennung der Körper in atmosphärischer Luft«.)

Die Thatsache nun, dass bei der langsamten Verbrennung des Phosphors nicht nur ozonisirter Sauerstoff, sondern gleichzeitig mit ihm auch Θ in dem Wasserstoffsuperoxyd auftrete, musste mich zu der Vermuthung führen, dass ein gleicher Vorgang auch bei der langsamten Verbrennung des Aethers stattfinde, d. h. HO_2 sich erzeuge, was in der That geschieht, wie dies die nachstehenden Angaben aufer Zweifel stellen werden.

Bevor ich jedoch in das Einzelne der Ergebnisse meiner über diesen Gegenstand angestellten Untersuchungen eentrete, will ich bemerken, dass gelöste Chromsäure in Verbindung mit Aether auf das Wasserstoffsuperoxyd ein Reagens ist, noch empfindlicher als die genannte Säurelösung für sich allein. Zwar färbt sich letztere bekanntermaßen beim Vermischen mit merklichen Mengen von HO_2 tiefblau, welche Färbung jedoch bald wieder verschwindet in Folge der unter dem Einflus von CrO_3 bewerkstelligen Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes in Wasser und gewöhnliches Sauerstoffgas (man sehe hierüber meine früheren Mittheilungen). Kleine Mengen von HO_2 bringen nur eine schwache und rasch vorübergehende Grünung oder Ver-

dunkelung der verdünnten Chromsäurelösung hervor, während wenig Aether mit Spuren von HO_2 , vermischt beim Schütteln mit einigen Tropfen der erwähnten Säurelösung, schon merklich stark sich bläut und diese Färbung längere Zeit beibehält, weshalb auch mittelst gelöster Chromsäure noch sehr geringe Quantitäten Wasserstoffsuperoxydes dadurch sich nachweisen lassen, dass man die HO_2 -haltige Materie mit Aether zusammenbringt und das Gemisch mit einigen Tropfen verdünnter Chromsäure schüttelt, unter welchen Umständen der von der übrigen Flüssigkeit sich abscheidende Aether mehr oder weniger stark gebläut erscheint, je nach der Menge des vorhandenen HO_2 .

Ob nun angenommen werde, dass besagte Bläutung von gebildeter Ueberchromsäure herrthire, wie dies einige Chemiker gethan, oder ob man diese Färbung einer in Aether gelösten lockeren Verbindung von CrO_3 und HO_2 zuschreibe, wie ich zu thun geneigt bin, ist für die vorliegende Frage völlig gleichgültig, weil es sich hier nur um die Nachweisung von Θ handelt.

Um Aether langsam zu verbrennen, gieße man etwa ein Gramm dieser Flüssigkeit mit einigen Grammen Wassers in eine lufthaltige litergroße Flasche, führe dann das eine zur Spirale aufgewundene und nicht ganz bis zum Glühen erhitzte Ende eines etwas dicken Platindrahtes in das Gefäß ein, wodurch sofort die langsame Verbrennung des in der Flasche enthaltenen und mit atmosphärischem Sauerstoff vermengten Aetherdampfes bewerkstelligt wird. Schüttelt man nun mit dem Luftgehalte des Gefäßes die Flüssigkeit einige Augenblicke zusammen, so hat sie schon die Eigenschaft erlangt, sich durch einige Tropfen verdünnter Chromsäurelösung merklich bläuen zu lassen, und fügt man sofort unter Schütteln der Flüssigkeit noch einige weitere Gramme Aethers zu, so zeigt dieser nach seiner Absondernung von der übrigen Flüssigkeit eine prachtvolle intensiv-lasurblaue Färbung, welche erst im Laufe mehrerer Stunden wieder verschwindet. Wiederholt man rasch hinter einander zehn bis zwölf Mal das Einführen der erhitzten

Platinspirale in das wasserhaltige, mit Aetherdampf und atmosphärischem Sauerstoff gefüllte Gefäß, und eben so oft das Schütteln der Flüssigkeit mit dem jedesmaligen Erzeugniß der langsamen Verbrennung des Aethers unter jeweiligem Einblasen von Luft (weil bei jeder Verbrennung des Aetherdampfes der Sauerstoffgehalt des Gefäßes großen Theiles verbraucht wird), so färbt sich besagte Flüssigkeit beim Vermischen mit Chromsäurelösung noch tiefer blau, wie natürlich auch sofort der damit geschüttelte Aether das Gleiche thut.

Die Bläuing der Flüssigkeit allein schon beweist nach meinem Ermessen zur vollen Genüge, daß bei der langsamen Verbrennung des Aethers merkliche Mengen von Wasserstoffsuperoxyd gebildet werden; es bringt indessen unsere Flüssigkeit auch noch andere Wirkungen hervor, welche nur in der Annahme ihre Erklärung finden, daß unter den mannichfaltigen Erzeugnissen der in Rede stehenden Verbrennung HO_2 sich befindet. Hat man sich in der vorhin erwähnten Weise eine Flüssigkeit bereitet, welche durch Chromsäurelösung stark gebläut wird, und wendet man dieselbe unmittelbar ¹⁾ nach ihrer Darstellung an, so zeigt sie noch folgende charakteristische Reactionen.

- 1) Sie entfärbt die durch SO_3 oder NO_5 etwas angäsäuerte Kalipermanganatlösung augenblicklich unter Bildung eines Manganoxydulsalzes und lebhafter Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases, welches jedoch mit einigem Dampfe des der Verbrennung entgangenen und in der Flüssigkeit zurückgebliebenen Aethers vermengt und daher etwas explosiv ist.
- 2) Sie wird, wie schon erwähnt, im frischesten Zuge durch verdünnte Chromsäurelösung gebläut; es
- 1) Dieses muß deshalb geschehen, weil der größere Theil des Wasserstoffsuperoxydgehaltes dieser Flüssigkeit schnell wieder verschwindet, ohne daß dabei Sauerstoffgas sich entbände, unstreitig in Folge chemischer Vorgänge, welche andere in ihr enthaltene Erzeugnisse der langsamen Verbrennung des Aethers verursachen, die ich aber bis jetzt noch nicht habe genauer ermitteln können.

nimmt jedoch dieses Gemisch unter Entwicklung gewöhnlichen Sauerstoffgases bald eine durch Grün hindurchgehende gelbe Färbung an (von der zugesetzten CrO_3 herrührend), nicht aber bei Anwesenheit von SO_3 oder NO_5 , unter welchen Umständen eine noch reichlichere Sauerstoffentwicklung stattfindet und ein Chromoxydsalz gebildet wird, durch welches die Flüssigkeit dauernd grün sich färbt.

- 3) Sie reducirt die Lösungen der Manganate, Ferrate und Hypochlorite augenblicklich unter lebhafter Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases.
- 4) Mit Bleisuperoxyd zusammengebracht, entbindet sie Sauerstoffgas unter Reduction von PbO_2 zu PbO , welche bei Anwesenheit von NO_5 sehr rasch bewerkstelligt wird unter Bildung von Bleioxydnitrat.
- 5) Sie bläut für sich allein die Guajaktinctur nicht, wohl aber sofort und auf das Tiefste unter Mithilfe von Blutkörperchen- oder Eisenvitriollösung.
- 6) Sie bläut rasch ein Gemisch verdünnter Kaliumeisen-cyanid- und Eisenoxydsalzlösung, was eine wässerige Lösung reinen Aethers nur sehr langsam thut.

Nach meinen unlängst über das Verhalten des Wasserstoffsuperoxydes der Gesellschaft gemachten Mittheilungen habe ich kaum nöthig zu bemerken, dass alle die eben angeführten Reactionen des Erzeugnisses der langsamten Verbrennung des Aethers auch diejenigen von HO_2 oder eines aus letzterem und der wässerigen Aetherlösung bereiteten Gemisches sind, weshalb ich mich auch zu der Annahme berechtigt glaube, dass, wie bei der langsamten Verbrennung des Phosphors, so ebenfalls bei derjenigen des Aethers in merklichen Mengen Wasserstoffsuperoxyd gebildet werde und somit Θ zum Vorschein komme.

Es fragt sich nun, ob bei der letzterwähnten Verbrennung auch ozonisirter Sauerstoff oder Θ auftrete, sey es im freien oder gebundenen Zustande. In Bezug auf diese Frage will ich zunächst bemerken, dass Streifen ungeleimten Papiers, erst mit frischer Guajaktinctur getränkt und dann

nahezu getrocknet, beim Einführen in das Gefäß, in welchem eben die langsame Verbrennung des Aetherdampfes mittelst der erhitzen Platinspirale bewerkstelligt ward, sich bläuen, wie so beschaffene Streifen auch in ozonisirtem Sauerstoff die gleiche Färbung annehmen, während das Wasserstoffsuperoxyd für sich allein diese Wirkung durchaus nicht hervorzu bringen vermag.

Aus meinen früheren Versuchen ist ferner bekannt, daß feuchtes Jodkaliumstärkepapier sofort aufs Tiefste sich bläut beim Einführen in den Raum, wo durch erwärmtes Platin die langsame Verbrennung des Aethers eingeleitet wird, gerade so wie dies geschieht, wenn man den durch Phosphor oder auf elektrolytischem Wege ozonisirten Sauerstoff auf das erwähnte Reagenspapier einwirken läßt, wogegen das Wasserstoffsuperoxyd keineswegs plötzlich, sondern nur nach und nach diese Bläuung verursacht.

Diese beiden Reactionen deuten zwar schon bestimmt genug darauf hin, daß sie von ozonisirtem Sauerstoff herühren, lassen aber noch unentschieden, ob dieses Θ frei oder an irgend einer Materie gebunden sey, weil ja bekanntlich auch die Ozonide, z. B. Bleisuperoxyd u. s. w., die beiden erwähnten Reactionen eben so gut als der freie ozonisirte Sauerstoff hervorbringen können.

Bekanntlich ist die Nase ein äußerst empfindliches Reagens auf freies Θ , denn es läßt sich nach meinen Beobachtungen das Ozon an seinem so ganz eigenthümlichen Geruch noch deutlich erkennen, wenn davon auch nur ein Halbmilliontel in einem geruchlosen Gas, wie z. B. gewöhnlichem Sauerstoff, Stickstoff u. s. w. enthalten ist. Nun an dem Erzeugniß der langsamten Verbrennung des Aetherdampfes läßt sich auch nicht entfernt der Ozongeruch wahrnehmen, wohl aber tritt bei diesem Vorgang eine Materie auf, welche widrig stechend riecht, wie sie auch die Augen zum Thränenergus reizt.

Schon vor geraumer Zeit machte ich der Gesellschaft die Mittheilung, daß das Elayl (ölbildende Gas) und ozonisirter Sauerstoff bei ihrem Zusammentreffen sofort sich

verbinden und im Augenblicke ihrer Vereinigung eine Substanz entstehe, welche gerade so riecht und die Augen beifst, wie diejenige, welche bei der langsamten Verbrennung des Aetherdampfes gebildet wird. Diese und noch andere Thatsachen, deren weiter unten Erwähnung geschehen soll, wie auch die chemische Zusammensetzung des Aethers selbst, liefsen mich vermuthen, dass der im Augenblicke der langsamten Verbrennung des Aethers auftretende ozonisirte Sauerstoff an Elayl gebunden sey. Um mir hierüber möglichste Gewissheit zu verschaffen, liefs ich ölbildendes Gas in einen dreifig Liter grossen Ballon treten, dessen Luftgehalt vorher mittelst Phosphors so stark ozonisirt worden war, dass ein in das Gefäss gehaltener Streifen feuchten Jodkaliumpapieres augenblicklich schwarzblau sich färbte. Selbstverständlich wurde vor Einführung des Elayles der Phosphor nebst der sauren Flüssigkeit aus dem Gefäss entfernt und dasselbe zum Behufe der Beseitigung jeder Spur von phosphorichter Säure mit destillirtem Waser sorgfältigst ausgespült.

Das aus der Vereinigung des ozonisirten Sauerstoffes mit Elayl entspringende Erzeugniß, welches im Augenblicke seiner Bildung als ein bläulich-weißer Qualm im Ballon erscheint, stechend riecht, die Augen zu Thränen zwingt, Jodkaliumpapier rasch bläut, auch die mit frischer Guajaktinctur getränkten und halbtrockenen Papierstreifen noch merklich blau färbt, liefs ich durch etwa funfzig in den Ballon gegossene Gramme Wasser aufnehmen, was leicht und ziemlich rasch erfolgt.

Die so erhaltene Flüssigkeit, im frischesten Zustande angewendet, röthet schon deutlich das Lakmuspapier und besitzt überdies das Vermögen, für sich allein den Jodkaliumpapier augenblicklich auf das Tiefste zu bläuen, wie auch der Guajaktinctur diese Färbung in mäsigem Grade zu ertheilen. Diese Eigenschaft geht jedoch von selbst ziemlich bald verloren, wie daraus erhellt, dass nach Verfluss nur weniger Stunden die Flüssigkeit besagte Reactionen nicht mehr hervorbringt, während dagegen einstweilen ihr

Gehalt an Säure sich merklich vermehrt hat. Die rasche Veränderung unserer Flüssigkeit hat früheren Mittheilungen gemäls ihren Grund darin, daß sich das in Wasser gelöste Ozonelayl ziemlich schnell in Ameisensäure verwandelt.

Weiter oben sind die für das Wasserstoffsuperoxyd kennzeichnenden Reactionen angeführt worden, welche das ganz frisch vom Wasser aufgenommene Erzeugniß der lang-samen Verbrennung des Aethers verursacht, und jetzt will ich auch diejenigen Wirkungen des gleichen Erzeuguisses angeben, welche es gerade so hervorbringt, wie dies das frisch in Wasser gelöste Ozonelayl thut. Besagtes Erzeugniß hat nämlich unmittelbar nach seiner Bildung die Eigen-schaft, das Lakmuspapier merklich stark zu röthen und für sich allein den Jodkaliumkleister auf das Tiefste zu bläuen, verliert dieselbe jedoch ebenfalls schon im Laufe weniger Stunden unter merklicher Vermehrung seines Säuregehaltes, welchem letzteren alle Eigenschaften der Ameisensäure zu-kommen. Allerdings vermag selbst das frischeste Erzeugniß der lang-samen Verbrennung des Aethers für sich allein die Guajaktinctur nicht zu bläuen, aber auch die frische wäs-sige Lösung des ozonirten Elayles, welche erwähntermaßen eine solche Reaction verursacht, bringt dieselbe nicht her-vor, falls ihr vorher einiges HO_2 zugefügt werden, so daß also die Wirkungslosigkeit des frischen Erzeugnisses der lang-samen Verbrennung des Aethers auf die Guajaktinctur nicht beweist, daß in demselben kein ozonirtes Elayl vor-handen sey.

Aus diesen Thatsachen erhellt, daß das frische Erzeug-niß der lang-samen Verbrennung des Aethers die Eigen-schaften des Wasserstoffsuperoxydes und Elaylozonides in sich vereinigt, d. h. die charakteristischen Reactionen des Einen und des Andern hervorbringt oder wie ein Gemisch beider sich verhält; es wird daher wohl gestattet seyn, hieraus den Schluss zu ziehen, daß diese Verbindungen auch wirklich in der besagten Flüssigkeit vorhanden seyen, daß folglich bei der lang-samen Verbrennung des Aethers die beiden thätigen Sauerstoffarten gleichzeitig auftreten

und somit auch unter diesen Umständen der neutrale Sauerstoff chemisch polarisiert werde.

Die chemische Zusammensetzung des Aethers ist bekanntlich so, dass man ihn eben so gut für ein Elaylhydrat als für Aethyloxyd ansehen kann, und wird, wie ich dies annahme, bei der langsamen Verbrennung desselben wirklich Wasserstoffsperoxyd und ein Elaylozonid gebildet, so denke ich mir, dass dies in folgender Weise geschehen könnte. Unter dem gedoppelten Einflusse des erwärmt Platins und Aetherdampfes wird der anwesende neutrale Sauerstoff in merklicher Menge chemisch polarisiert, das in Folge hievon auftretende Θ verbindet sich sofort mit dem HO des Aethers zu Wasserstoffsperoxyd, während das gleichzeitig zum Vorschein kommende Θ (wenigstens zum Theil) mit dem Elayl desselben Aethers zusammentritt, um Elaylozonid zu bilden, welche beiden Verbindungen vom vorhandenen Wasser leicht aufgenommen werden. Da nach obigen Angaben das Elaylozonid ziemlich rasch in Ameisensäure sich verwandelt, so ist wohl diese in dem Erzeugniß der langsamen Verbrennung des Aethers auftretende Säure erst aus jener Verbindung entstanden und nicht als ein unmittelbares Verbrennungsproduct anzusehen.

Mit Voranstehendem soll jedoch durchaus nicht die Behauptung ausgesprochen seyn, dass bei besagter Verbrennung keine anderen als die bezeichneten Vorgänge stattfinden und dabei einzig nur Wasserstoffsperoxyd und ozonisirtes Elayl als ursprüngliche Verbrennungserzeugnisse auftreten. Die Chemiker haben sich schon vielfach mit den Materien beschäftigt, welche bei der langsamen Verbrennung des Aethers zum Vorschein kommen und als solche außer Ameisensäure auch Aldehyd nebst Essigsäure angegeben; mehr aber als nur wahrscheinlich für mich ist, dass dabei, sey es in ursprünglicher oder abgeleiteter Weise, noch andere Substanzen gebildet werden, welche bis jetzt den Chemikern entgangen sind und über deren Zusammensetzung wir daher dermalen noch nichts wissen. Es dürfte in der That kaum ein anderes chemisches Phänomen geben, wel-

ches so verwickelt wäre, wie dasjenige der besagten Verbrennung, weshalb es auch sicherlich noch lange anstehen wird, bis die Chemiker diesen Knäuel gleichzeitig stattfindender und durch einander laufender Vorgänge entwirrt haben werden.

Die Hauptschwierigkeit, über die ursprünglichen Erzeugnisse dieser Verbrennung ins Klare zu kommen, liegt in dem Umstände, daß neben einander und gleichzeitig Materien entstehen, welche unmittelbar nach ihrer Erzeugung chemisch verändernd auf einander einwirken, so daß das Untersuchungsmaterial einem unter der Hand sich verwandelt, d. h. in demselben Verbindungen entstehen, die ursprünglich nicht vorhanden waren, und andere verschwinden, welche im Augenblicke der Verbrennung gebildet würden.

Wie lückenhaft nun aber auch dermalen noch unsere Einsicht in diese verwickelten Vorgänge seyn mag, so viel, denke ich, wissen wir davon doch jetzt schon mit genügender Sicherheit, daß bei der langsamen Verbrennung des Aethers Wasserstoffsuperoxyd sich bilde oder Θ auftrete und gleichzeitig eine andere Materie zum Vorschein komme, welche kaum daran zweifeln läfst, daß sie Θ enthalte. Darf dies aber als Thatsache angesehen werden, so wäre damit auch die Richtigkeit meiner Annahme bewiesen, daß wie bei der langsamen Verbrennung des Phosphors, so auch bei derjenigen des Aethers der neutrale Sauerstoff chemisch polarisiert werde.

Wenn ich auch die tatsächlichen Gründe, welche oben angegeben worden sind, um das Stattfinden einer solchen Polarisation darzuthun, als triftig genug betrachte, so muß ich doch noch einiger weitern Thatsachen erwähnen, die zu Gunsten dieser Annahme sprechen und welche schon an und für sich interessant sind.

- 1) Schüttelt man reinsten in Wasser gelösten Aether mit ozonisirtem Sauerstoff zusammen, so verschwindet dieser ziemlich rasch, und hat man in dieser Weise eine gehörige Menge von Θ durch die Aetherlösung aufnehmen lassen, so reagirt die Flüssigkeit sauer,

ohne daß in ihr auch nur eine Spur von Wasserstoffsuperoxyd entdeckt werden könnte.

- 2) Schüttelt man mit Wasserstoffsuperoxyd reinsten Aether lebhaft zusammen, so zeigt derselbe, nachdem er sich von HO_2 wieder abgeschieden, die Eigenschaft, beim Schütteln mit einiger Chromsäurelösung auf das Tiefste sich zu bläuen, welche Thatsache beweist, daß der Aether unter diesen Umständen merkliche Mengen von Wasserstoffsuperoxyd aufnimmt. Ich finde nun, daß ein solcher HO_2 -haltiger Aether selbst im Laufe von Monaten keine merkliche Veränderung erleidet, d. h. immer gleich stark durch Chromsäurelösung sich bläuen läßt und nicht die geringste saure Reaction zeigt, woraus erhellt, daß das Θ des Wasserstoffsuperoxydes gegen den Aether gleichgültig sich verhält und daher in dieser Beziehung sehr stark von Θ abweicht.
- 3) Reinster Aether, entweder mit reinem gewöhnlichen oder atmosphärischen Sauerstoff in einer Glasflasche unter Lichteinfluß längere Zeit in Berührung gelassen, reagirt sauer, was längst bekannt ist; derselbe erlangt aber auch, und diese Thatsache ist neu, die Eigenschaft, beim Schütteln mit Chromsäurelösung sich zu bläuen, und zwar um so tiefer, je stärker seine saure Reaction. Ich besitze einen Aether, welcher jetzt etwa ein Jahr lang unter den erwähnten Umständen sich befindet, und derselbe röthet nun nicht nur das Lakmuspapier ziemlich stark, sondern bläut sich auch beim Schütteln mit Chromsäurelösung auf das Allertiefste lasurblau, wie er überhaupt alle die oben erwähnten, das Wasserstoffsuperoxyd kennzeichnenden, Wirkungen hervorbringt, z. B. für sich allein die Guajaktinctur nicht bläut, dies aber bei Zusatz von Blutkörperchen- oder verdünnter Eisenvitriollösung thut u. s. w.

Aus diesen Thatsachen geht hervor, daß unter Lichteinfluß der neutrale Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Tem-

peratur mit Aether Wasserstoffsuperoxyd bildet und gleichzeitig auch Ameisensäure erzeugt, und zwar so, dass mit der Menge von HO_2 auch diejenige der Säure sich mehrt. Insofern wir nun obigen Angaben und Erörterungen gemäss die Bildung dieser Säure auf Rechnung des ozonisirten Sauerstoffes zu schreiben berechtigt sind, wie diejenige der phosphorichten Säure, welche bei der langsamen Verbrennung des Phosphors entsteht, dürfen wir annehmen, dass auch bei der erwähnten Einwirkung des neutralen Sauerstoffes auf Aether dieses Element eine chemische Polarisation erleide in eben der Weise, nach welcher der gleiche Vorgang bei der durch erwärmtes Platin verhältnismässig schnell bewerkstelligten langsamen Verbrennung des Aethers stattfindet.

Ein gleich beschaffener Aether lässt sich daher in wenigen Sekunden und zwar auf folgende Weise erhalten. Man bringe etwa zehn Gramme Aethers, der, mit Chromsäurelösung geschüttelt, sich nicht im Mindesten bläut, in eine lufthaltige Flasche von mässiger Grösse, führe in dieselbe eine nicht bis zum Glühen erhitzte Platinspirale ein und schüttle hierauf die Flüssigkeit mit dem Luftgehalte des Gefäßes zusammen, und dieser Aether wird sich beim Schütteln mit Chromsäurelösung schon tief bläuen, wie er auch das Lakmuspapier merklich stark röthet u. s. w.

III. Ueber die bei der Wasserelektrolyse stattfindende chemische Polarisation des neutralen Sauerstoffs.

Es sind jetzt gerade zwanzig Jahre, seit von mir die Thatsache ermittelt wurde, dass bei der Elektrolyse des Wassers neben gewöhnlichem Sauerstoff auch ozonisirter an der positiven Elektrode entbunden werde, welche Entdeckung mich bestimmte, seither beinahe alle meine freie Zeit dem Studium des Sauerstoffes zu widmen.

Die neuern Ergebnisse meiner Untersuchungen über die zwei entgegengesetzt-thätigen Zustände dieses Körpers, namentlich aber die in den vorhergehenden Abschnitten besprochene Thatsache, dass bei der langsamen Verbrennung

des Phosphors und Aethers der neutrale Sauerstoff chemisch polarisiert werde, d. h. Θ und Θ gleichzeitig auftreten, haben aufs Neue meine Aufmerksamkeit den Vorgängen zugewendet, welche bei der Wasserelektrolyse an der positiven Elektrode stattfinden, und es ist mir gelungen, bei diesen Untersuchungen einige Thatsachen aufzufinden, von denen ich glaube, dass sie neu und der Mittheilung werth seyen.

Schon während meinen ersten Arbeiten über diesen Gegenstand hatte ich Gelegenheit zu bemerken, dass bei Anwendung selbst starker Ströme der durch sie elektrolytisch entbundene Sauerstoff jeweilen völlig ozofrei war, d. h. den Jodkaliumkleister auch nicht im Mindesten bläute, und mit de la Rive fand ich, dass bei einem kräftigen Strome eine niedrige Temperatur des zu elektrolysirenden Wassers und die Anwendung kleiner positiver Platinelektroden die Ozonerzeugung wesentlich begünstigen, eine Beobachtung, die später auch Hr. Meidinger gemacht hat. Dieser Gelehrte veröffentlichte 1853 in den Liebig'schen Annalen eine Abhandlung, in welcher er die interessante Thatsache mittheilte, dass das die positive Elektrode umgebende Wasser, durch welches einige Zeit der Strom einer Säule gegangen, nachweisbare Mengen von Wasserstoffsuperoxyd enthalte, dies aber nur dann der Fall sey, wenn gleichzeitig auch eine Entbindung von ozonisirtem Sauerstoff stattfinde, und ich will hier gleich beifügen, dass die Ergebnisse meiner zahlreichen über diesen Gegenstand in neuester Zeit angestellten Untersuchungen nicht im Mindesten zweifeln lassen, dass bei der Wasserelektrolyse neben Θ auch Θ an der positiven Elektrode auftrete, wie dies aus nachstehenden Angaben hervorgehen wird.

Waren die Umstände so beschaffen, dass während der Wasserelektrolyse nur gewöhnlicher und durchaus kein ozonisirter Sauerstoff sich entband, so konnte ich in dem die positive Elektrode umgebenden Wasser auch nicht die geringste Spur von Wasserstoffsuperoxyd mittelst der oben erwähnten so äusserst empfindlichen Reagentien entdecken, selbst dann nicht, nachdem sechs Stunden lang der kräftige

Strom einer aus acht Grove'schen Elementen bestehenden Säule durch die gesäuerte elektrolytische Flüssigkeit gegangen war, während bei veränderten Umständen, unter welchen eine starke Ozonentwickelung stattfand, in dem besagten Wasser schon nach einigen Minuten die Anwesenheit von HO, auf das Augenfälligste sich nachweisen ließ.

Bekanntlich wird nach meinen neueren Beobachtungen die durch NO_3 etwas angesäuerte Kalipermanganatlösung durch Wasserstoffsuperoxyd entfärbt in Folge der gegenseitigen Katalyse dieser Sauerstoffverbindungen, weshalb ich auch die genannte Salzlösung als Reagens auf das bei der Wasserelektrolyse entstehende Wasserstoffsuperoxyd benutze und dabei in folgender Weise verfahre.

Es wird eine kurze, unten und oben offene, an einem Ende mit Blase verbundene Glasröhre mit NO_3 -haltigem Wasser gefüllt, diese Flüssigkeit mittelst Kalipermanganatlösung deutlich roth gefärbt, die Röhre in ein mit gesäuertem Wasser gefülltes und von Eis und Kochsalz umgebenes kleines Becherglas gestellt, in letzteres die negative, in die Glasröhre die aus einem Platindraht bestehende positive Elektrode eingeführt. Um zu sehen, ob sich an Dieser Ozon entbinde, halte ich über das sich entbindende Sauerstoffgas einen Streifen feuchten Jodkaliumstärkepapieres, welches mehr oder weniger stark und rasch sich bläuen wird, je nach der Menge des sich entbindenden ozonirten Sauerstoffes. Bleibt das Papier bei längerem Verweilen über der positiven Elektrode ungefärbt, so gilt dies selbstverständlich als Beweis, dass bei der Wasserelektrolyse kein Ozon auftrete.

Findet eine merklich starke Ozonentwickelung statt, so wird das durch Kalipermanganat geröthete NO_3 -haltige Wasser schon nach wenigen Minuten farblos erscheinen, falls nämlich die Menge der angewendeten Flüssigkeit nicht groß und diese nur mässig stark gefärbt ist. Bei spärlicherer Ozonentbindung entfärbt sich auch die Flüssigkeit langsam, und kommt gar kein Ozon zum Vorschein, so behält sie ihre ursprünglich rothe Färbung bei.

Aus der unter den erwähnten Umständen eintretenden Entfärbung der die positive Elektrode umgebenden Flüssigkeit erhellte somit, daß die dort vorhandene Uebermangansäure zu Manganoxydul reducirt wird, welche Desoxydation nur durch Wasserstoffsperoxyd oder eigentlich durch Θ bewerkstelligt werden kann, indem sich dasselbe mit dem Θ der Metallsäure zu unthätigem und deshalb frei werden dem Sauerstoff ausgleicht.

NO_3 -haltige gelöste Chromsäure und Wasserstoffsperoxyd setzen sich nach meinen Erfahrungen in Chromoxyd-nitrat, Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff um; bildet sich nun an der positiven Elektrode HO_2 oder tritt überhaupt an derselben Θ auf, so muß auch die dem salpetersäure-haltigen Wasser beigemischte Chromsäure zu Chromoxyd reducirt werden, und meine Versuche haben gezeigt, daß dies in Wirklichkeit geschieht.

Färbt man NO_3 -haltiges Wasser, anstatt durch Kalipermanganat roth, mittelst Chromsäure schwach gelb, und verfährt wie oben angegeben worden, so verschwindet diese Färbung nach und nach, rascher oder langsamer, je nachdem bei der Wasserelektrolyse mehr oder weniger Ozon sich entwickelt, und wird die Chromsäure zu Oxyd reducirt, welches mit der vorhandenen Salpetersäure ein Nitrat bildet.

Kommt bei der Elektrolyse kein Ozon zum Vorschein, so wird auch die Chromsäure nicht desoxydirt, was man daran sieht, daß die Flüssigkeit ihre gelbe Färbung beibehält, wie lange auch der Strom durch dieselbe gehen mag. Es verdient jedoch bemerkt zu werden, daß unter sonst gleichen Umständen CrO_3 weniger leicht reducirbar ist als Mn_2O_3 .

Aus einem Gemisch von Kaliumeisencyanid- und Eisenoxydsalzlösung fällt nach meinen Erfahrungen das Wasserstoffsperoxyd Berlinerblau, weil unter diesen Umständen das Eisenoxydsalz durch das Θ von HO_2 zu Oxydoxydul-salz reducirt wird. Aus demselben Grunde, weshalb die Uebermangansäure oder Chromsäure ihre Färbung an der

positiven Elektrode verliert, müfste sich an Dieser die Lösung des erwähnten Salzgemisches bläuen, und die Erfahrung lehrt, daß dies geschieht. Wendet man ein Gemisch an, aus den stark verdünnten Lösungen der genannten Salze erhalten, d. h. ein solches, welches nur mäßig stark gebräunt ist, so braucht dasselbe nicht lange die positive Elektrode zu umgeben, damit es erst grün, dann blau werde, und kaum brauche ich ausdrücklich zu erwähnen, daß diese Reaction um so schneller eintritt, je reichlicher sich an der positiven Elektrode Ozon entbindet, und daß sie gar nicht stattfindet, falls kein O zum Vorschein kommt. Für diejenigen, welche diese Versuche wiederholen wollen, bemerke ich, daß ich die eben beschriebenen Reductionswirkungen nur dann in augenfälliger Weise erhielt, wenn das Gefäß, in welchem die Wasserelektrolyse stattfand, mit einer Kältemischung umgeben war.

Da im günstigsten Falle das bei der Wasserelektrolyse entbundene Ozon nur einen sehr kleinen Bruchtheil des gleichzeitig entwickelten gewöhnlichen Sauerstoffgases ausmacht, und nach meinen eigenen und Hrn. Meidingers Beobachtungen die Menge des gebildeten Wasserstoffsuperoxydes von derjenigen des gleichzeitig auftretenden Ozones abhängig ist, so können selbstverständlich bei der Wasserelektrolyse immer nur kleine Mengen von HO_2 entstehen, weshalb man sich nicht verwundern darf, daß auch nur kleine Quantitäten von Uebermangansäure u. s. w. an der positiven Elektrode reducirt werden. Es springt jedoch in die Augen, daß das Bedeutsame dieser Vorgänge viel weniger in ihrem Maaf, als in ihrer Ungewöhnlichkeit, mehr im Quale als im Quantum liegt; denn was kann in der That außerordentlicher und auffallender seyn, als die Thatsache, daß an der positiven Elektrode Reductionerscheinungen stattfinden und an ihr die gleichen Sauerstoffverbindungen gerade so wie an der negativen dexoxydirt werden können. An letzterer wandelt sich NO_3^- oder SO_4^- -haltige Uebermangansäure- oder Chromsäurelösung in Manganoxydul- oder Chromoxydnitrat u. s. w. um, und

wird aus einem Gemisch von Kaliumeisencyanid- und Ei-senoxydsalzlösung Berlinerblau niedergeschlagen, was sich aus der reducirenden Wirkung des elektrolytisch ausgeschiedenen Wasserstoffes leicht genug erklären lässt. Sicherlich thüfsten uns die in Rede stehenden Thatsachen völlig unbegreiflich erscheinen, würden uns die zwei entgegengesetzte-thätigen Zustände des Sauerstoffes noch unbekannt seyn, und wüfsten wir deshalb auch nicht, daß die Desoxydation gewisser Sauerstoffverbindungen durch Sauerstoff eben so gut, ja noch leichter als durch Wasserstoff bewerkstelligt werden kann.

Wenn es nun wohl kaum einem Zweifel mehr unterliegen kann, daß bei der Wasserelektrolyse an der positiven Elektrode Wasserstoffsuperoxyd = $\text{HO} + \Theta$ entsteht und es eine eben so festgestellte Thatsache ist, daß bei derselben Elektrolyse gleichzeitig mit Wasserstoffsuperoxyd ozonisirter Sauerstoff = Θ auftritt, so darf es jetzt, glaube ich, als ein Erfahrungssatz ausgesprochen werden, daß wie bei der langsamten Verbrennung des Phosphors und Aethers, so auch bei der Wasserelektrolyse die gegensätzlich thätigen Sauerstoffarten Θ und Θ gleichzeitig zum Vorschein kommen. Und da dieselben nur aus dem Sauerstoffe des Wassers ihren Ursprung nehmen können, dieser Sauerstoff aber, wie aus der indifferenten Natur besagter Flüssigkeit zur Genüge erhellit, im unthätigen oder O -Zustande sich befindet, so muß der Volta'sche Strom auf dieses gebundene O den gleichen chemisch polarisirenden Einfluß ausüben, welchen der Phosphor oder Aether gegen das freie O äußert, und es dürfte gerade dieser Vorgang der chemischen Polarisation die nächste Ursache der elektrolytischen Zersetzung des Wassers seyn, weil weder Θ noch O , sondern nur O mit H denjenigen Körper constituirt, welchen wir Wasser nennen, eine Vermuthung, die ich übrigens schon vor einigen Jahren in Poggendorff's Annalen angedeutet habe.

Warum aber, läfst sich mit Recht fragen, tritt bei der Wasserelektrolyse nur eine so kleine Menge von Θ (in

HO_2) und Θ (als Ozon) auf; warum kommt bisweilen unter sonst anscheinend gleichen Umständen Keins von Beiden zum Vorschein und entbindet sich nur O ?

Da erfahrungsgemäfs schon das gebundene Θ mit gleich beunstädtem Θ zu O sich auszugleichen vermag, so darf man wohl annehmen, dass freies Θ mit freiem Θ noch leichter zu O sich neutralisire. Tritt nun nach meiner Annahme im Augenblicke der Elektrolyse des Wassers der Sauerstoff dieses Elektrolyten als Θ und Θ neben einander an der positiven Elektrode auf, so vermögen sich dieselben dem grössern Theile nach auch sofort wieder zu O auszugleichen und entgeht nur ein kleiner Theil von Θ der Neutralisation, als Ozon mit dem neutralisirten Sauerstoff gasförmig sich ausscheidend, während der aequivalente freie Rest von Θ eine Verbindung mit HO eingeht und damit das Wasserstoffsuperoxyd bildet, welches in der die positive Elektrode umgebenden Flüssigkeit angetroffen wird. Je nach der Beschaffenheit der positiven Elektrode können die Umstände auch so seyn, dass alles bei der Wasser-elektrolyse auftretende Θ und Θ sofort wieder zu O sich ausgleicht, in welchem Falle dann weder Ozon noch Wasserstoffsuperoxyd zum Vorschein kommen kann, was geschieht, wenn der elektrolysirende Strom schwach ist und die positive Elektrode eine verhältnismäsig grofse Oberfläche darbietet.

Dieser Annahme gemäfs wäre somit der gewöhnliche, bei der Volta'schen Zersetzung des Wassers entbundene Sauerstoff ein sekundärer Ausscheidling, d. h. nicht mehr so beschaffen, wie er es im Augenblicke seiner Abtrennung vom Wasserstoff war, und hätte man den gleichzeitig auftretenden ozonisirten Sauerstoff und das Θ des gebildeten Wasserstoffsuperoxydes gleichsam als die noch überlebenden Zeugen der bei der Elektrolyse stattgefundenen chemischen Polarisation des im Wasser enthaltenen neutralen Sauerstoffes anzusehen.

Schliesslich will ich noch einige Worte sagen über die von Hrn. Baumert gemachte und hieher gehörige interes-

sante Beobachtung, welcher gemäfs die Anwesenheit von Chromsäure in dem elektrolytischen Wasser eine reichlichere Entbindung von Ozon verursacht, und ich selbst kann beifügen, dass Kalipermanganat oder Uebermangansäure eine gleiche und, wie mir scheint, noch stärkere Wirkung hervorbringt. Der Grund dieser sonderbaren Thatsache lässt sich jetzt, wie ich glaube, unschwer einsehen, nachdem wir wissen, dass bei der Wasserelektrolyse an der positiven Elektrode Θ und Θ gleichzeitig auftreten und wir Grund haben anzunehmen, dass bei ihrer Ausgleichung O entstehe, ob dieselben im gebundenen oder freien Zustande sich befinden.

Was die Chromsäure betrifft, so haben meine Versuche gezeigt, dass sie schon für sich allein das Wasserstoffsuperoxyd in Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff umzusetzen vermag und bei Anwesenheit von NO_5 u. s. w. selbst zu Oxyd dadurch reducirt wird, dass das Θ dieser Säure mit dem Θ von HO_2 zu frei werdendem O sich ausgleicht. Findet sich nun Chromsäure dem zu elektrolysirenden Wasser beigemischt, so wird sie auch auf die eine oder die andere Weise das an der positiven Elektrode auftretende Wasserstoffsuperoxyd zerstören, d. h. das Θ dieser Verbindung in O überführen müssen; man sieht aber leicht ein, dass in eben dem Maafse, in welchem das bei der Wasserelektrolyse zum Vorschein kommende Θ verhindert wird, mit dem gleichzeitig an der positiven Elektrode erscheinenden Θ sich auszugleichen, auch die Menge des frei auftretenden ozonisirten Sauerstoffes sich vermehren muss, so dass, wenn es möglich wäre, das elektrolytisch aus dem Wasser geschiedene Θ gänzlich entweder mit dem Θ eines dieser Flüssigkeit beigefügten Ozonides sofort zu neutralisiren oder auf irgend eine andere Weise in O überzuführen, aller ursprünglich bei der Wasserelektrolyse entstandene ozonisirte Sauerstoff an der positiven Elektrode entbunden würde. Eine solche vollständige Neutralisation des besagten Θ hat aber bis jetzt noch nicht bewerkstelligt werden können und wir dürfen dieselbe auch schwerlich

je zu Stande bringen; wohl aber lässt sich mittelst Chromsäure einiges Θ der Neutralisation mit dem gleichzeitig elektrolytisch ausgeschiedenen Θ entziehen und eben dadurch mittelbar die Menge des bei der Wasserelektrolyse entstehenden Ozons vermehren.

Nach voranstehender Auseinandersetzung ist es kaum mehr nöthig zu sagen, wie nach meiner Ansicht auch die Uebermangansäure bei der Wasserelektrolyse begünstigend auf die Ozonentwicklung einwirke. Das Θ dieser Metallsäure gleicht sich noch viel leichter und rascher als das Θ der Chromsäure mit dem Θ von HO_2 zu O aus, wie daraus erheilt, dass selbst die an Kali gebundene Uebermangansäure ohne Mithülfe von NO_3 , u. s. w. durch HO_2 unter lebhafter Entbindung von O zu Manganoxyd reducirt wird. Man darf sich deshalb auch nicht verwundern, dass unter sonst gleichen Umständen aus dem übermangansäurehaltigen Wasser bei seiner Elektrolyse Ozon noch reichlicher als aus solchem Wasser sich entbindet, welchem Chromsäure beigemischt ist.

X. Ueber elektrische Wellenbewegung;
von W. Feddersen.

(Mitgetheilt vom Hrn. Verfass. aus d. Berichten d. math.-phys. Classe d. K. Sächs. Gesellschaft d. Wiss. 1859.)

Die ersten Hauptresultate einer Experimentaluntersuchung, wie ich dieselben der königl. Gesellschaft der Wissenschaften vorzulegen die Ehre habe, beziehen sich auf die Art der Elektricitätsbewegung in nicht auf sich selbst zurückkehrenden Leitern von geringerem Widerstande. Wenn Theorie und Erfahrung im Gange der Wissenschaft immer abwechselnd einander vorauszueilen pflegen, so muss man sagen, dass auf dem hier berührten Gebiete die Theorie

augenblicklich einen wesentlichen Vorsprung gewonnen hatte. Helmholtz hat nämlich schon in seiner »Erhaltung der Kraft« auf den richtigen Gesichtspunkt hingedeutet, Thomson hat dann aus demselben Princip, wie Helmholtz, eine vollständige Entwicklung der elektrischen Bewegungsgesetze im Allgemeinen versucht, während Kirchhoff noch eingehender und unter bestimmteren Voraussetzungen diese Gesetze verfolgt hat. Aus den letzten beiden Untersuchungen geht nun hervor, dass unter gewissen Bedingungen die elektrische Bewegung in Form von Wellen stattfindet, deren Verlauf Kirchhoff sich ähnlich vorstellt, wie bei den Schallwellen in einem longitudinal schwingenden Stabe. Wie diese an den Enden des Stabes, werden jene an den Enden des Leiters reflectirt und durchlaufen die begrenzte Bahn hin und her, bis durch die dabei stattfindenden Molekularwirkungen in dem ponderablen Träger sämmtliche Spannkraft, welche die geschiedenen Elektricitäten besaßen, in Arbeit umgewandelt ist.

Diese Art der elektrischen Bewegung widersprach zwar den Erfahrungen in keiner Weise, vielmehr waren die normale und anomale Magnetisirung der Stahlnadeln, die gleichzeitige Ausscheidung von Wasserstoff und Sauerstoff an beiden Polen bei Entladung der Leidener Flasche, so wie vielleicht auch manche eigenthümliche Aenderungen in der Wärmeentwicklung, wie sie besonders Rieß in neuerer Zeit beobachtet; ferner manche Lichtphänomene wohl geeignet, die Wahrscheinlichkeit dieser Entladungsart zu befürworten, allein sie nachzuweisen war nicht gelungen.

Eine Untersuchung über die Entladung der Leidener Flasche unter den verschiedensten Verhältnissen hat mich, nachdem ich bereits früher die Gesetze der Entladung bei sehr großen eingeschalteten Widerständen bekannt gemacht¹⁾), jetzt in den Stand gesetzt, nicht nur im Allgemeinen den bestimmten Nachweis jener Entladungsart zu führen, sondern auch im Speciellen die Resultate der Rechnung mit der Erfahrung zu vergleichen.

1) Pogg. Ann. d. Ph. u. Ch. Bd. CIII, S. 69.

Ein rotirender Hohlspiegel dient mir dazu, die Veränderungen, welche im elektrischen Funken vor sich gehen, räumlich darzustellen und als ein objectives Bild auf eine Ebene zu projiciren; eine an den Ort des Bildes gestellte photographische Platte macht es mir möglich, die momentane Erscheinung, frei von jeder subjectiven Täuschung, in Ruhe zu betrachten, und die Zeitgrößen als Raumgrößen zu messen.

Dabei zeigt sich nun, *daß im elektrischen Funken abwechselnd entgegengesetzte Strömungen auftreten*, und daß die Zeit, welche verfließt zwischen einem Strommaximum und dem nächstfolgenden gleichgerichteten unter gleichbleibenden Bedingungen eine ganz constante ist. Diese Zeit aber, d. h. die Zeit einer elektrischen Oscillation, ändert sich im Allgemeinen, wenn man die Bedingungen des Experimentes variiert. Es findet sich, daß diese Zeit *mit der Quadratwurzel aus der elektrischen Oberfläche zunimmt*, jedoch ist sie, insofern meine bisher nur an Kupfer und Blei zu diesem Zwecke angestellten Beobachtungen ein allgemein gültiges¹⁾ Gesetz ausdrücken, *unabhängig von dem Querschnitt und dem specifischen Leitungswiderstand des Schließungsdrähtes, desgleichen auch von der Dichtigkeit der an gehäuften Elektricität*; diess schließt sich recht wohl den Untersuchungen Kirchhoff's an, der bekanntlich in seiner Abhandlung zu dem Resultate kommt, daß die Geschwindigkeit der elektrischen Fortpflanzung constant ist, also unabhängig von diesen drei Größen. Ist nämlich die Geschwindigkeit der Fortpflanzung constant, so muß in einem Schließungsbogen, bei dem nur diese drei Größen verändert werden, dessen Länge sich also gleich bleibt, die Zeit, welche vergeht, damit ein Strommaximum zweimal die Unterbrechungsstelle durchläuft, dieselbe bleiben, vorausgesetzt,

1) Beim Eisen könnte in Folge der Magnetsirungen eine Abweichung hervortreten; indes zeigt der Versuch, daß dieselbe keinenfalls bedeutend ist, übrigens in dem Sinne erfolgen müßte, als wenn die Elektricität beim Eisen ein grösseres Hindernis finde, wie bei den übrigen Metallen.

dass auch der Abstand zweier Strommaxima, d. h. das, was man sich als Wellenlänge vorstellen müfste, sich nicht ändert. Hierbei ist jedoch zu bemerken, dass das Gesagte nur für einen einfachen Leitungsdräht gilt. Wollte man den Querschnitt dadurch vergrößern, dass man Drähte an ihren Enden neben einander verbände, so müfste die Induction des Leiters auf sich selber eine andere, nämlich geringere werden. In der That zeigt nun auch das Experiment, *dass, wenn man den Leitungsdräht durch Substitution von mehreren dünneren Drähten gleichsam spaltet, die Schwingungsdauer beträchtlich abnimmt* ¹).

Ferner zeigt es sich, *dass die Zeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Strommaximas von der absoluten Länge des Leiters unabhängig ist, und zwar wächst sie, nicht wie man erwarten könnte, in directem, einfachem Verhältnis mit der Länge, sondern ist vielmehr innerhalb der bisherigen Gränzen meiner Beobachtung annähernd der Wurzel aus dieser Länge proportional*. Ueber die Art der elektrischen Wellen habe ich an das Experiment bis jetzt noch keine Frage richten können; wenn die Beobachtung aber an verschiedenen Stellen eines hinreichend langen Leiters gemacht wird, so kann dieselbe vielleicht auch darüber directen Aufschluss geben. Dann erst würde es mir erlaubt seyn, auch auf *experimentellem Wege* einen Schluss auf die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der elektrischen Bewegung zu machen. Die Zahlenangaben für die Schwingungsdauer, aus welchem die Gesetze folgen, sowie manches Andere, muss ich einer späteren ausführlicheren Veröffentlichung vorbehalten.

In Uebereinstimmung mit allgemeinen theoretischen Betrachtungen zeigt die Beobachtung ferner, *dass die Intensität jedes Strommaximums, mit jeder folgenden Oscillation abnimmt und zwar um so mehr abnimmt, je größer der galvanische Widerstand des Schließungsdrähtes ist*. Durch das specifische Leitungsvermögen und den Querschnitt des Leitungsdrähtes wird also nur die Zahl der Oscillationen

1) Die Abnahme geschieht in der Weise, dass die Oscillationsdauer sich mit wachsender Zweigzahl rasch einer Gränze nähert.

bestimmt, nicht aber ihre Dauer. Wenn diese Zahl nun bei wachsendem Widerstande stets abnimmt, so wird schliesslich nur noch ein einziges Strommaximum übrig bleiben und die oscillirende Entladung hiermit ihre Gränze erreichen. Der dazu nöthige Widerstand, unter den von mir dargebotenen Verhältnissen einer Flüssigkeitssäule von etwa 100 bis 150 Jacobi'schen Widerstandseinheiten, vermittelt dann den Uebergang in die continuirliche Entladung, wie ich sie schon schon a. a. O. beschrieben habe.

XI. *Elektrische Erscheinungen während des Nordlichts vom 28. zum 29. August 1859.*

Nachdem Hjorter (1741) die ungewöhnliche Bewegung der magnetischen Declinationsnadel bei einem Nordlicht beobachtet, und Canton (1759) die während eines Nordlichts aus der Luft gesammelte Elektricität diesem Meteore zugeschrieben hatte, sind zur Prüfung beider Angaben viele Beobachtungen angestellt worden. Der magnetische Einfluss des Nordlichts ist durch die übereinstimmenden Resultate aller Beobachtungen längst begründet worden, der elektrische Einfluss ist es so wenig, dass er bis heut mit gröfserem Rechte geleugnet als angenommen werden konnte. Bei dem in der Nacht vom 28. zum 29. August 1859 in mittleren Breiten gesehenen Nordlicht sind auf den Telegraphenlinien Erscheinungen bemerkt worden, welche Hoffnung geben, dem Grunde des räthselhaften Meteors auf die Spur zu kommen. Es sind nämlich während des Nordlichts und nach demselben starke elektrische Ströme, über grosse Länderstrecken verbreitet, stärker und anhaltender, als während eines Gewitters, an Einem Orte sogar elektrische Funken in den Drahtleitungen beobachtet worden. Wieviel von diesen Erscheinungen dem Nordlichte, wieviel

der davon unabhängigen atmosphärischen Elektricität zuzuschreiben ist, können erst spätere Beobachtungen ausmachen; jedenfalls erscheint es nützlich, die Aufmerksamkeit der Physiker auf diese Erscheinungen zu lenken.

Erscheinungen auf französischen Telegraphenlinien.

(Zwei Briefe von Hrn. Bergon *Compt. rend. T. 49, p. 365.*)

Paris den 1. September 1859.

Mit Interesse, glaube ich, wird die Akademie vernehmen, welchen Einfluss das in der Nacht vom 28. auf den 29. Aug. d. J. beobachtete Nordlicht auf unsere Telegraphenlinien ausgeübt hat. Der Vorgang war in Kurzem folgender.

Am 29. (soll wohl heißen 28.) gegen $10^h 30'$ Abends setzten sich im Controlbureau zu Paris die Läutwerke der während der Nacht unbeschäftigt Drähte fast sämmtlich in demselben Augenblick in Bewegung. Die an mehreren Punkten schon erschwepte Telegraphirung war auf den beschäftigten Punkten unterbrochen und die Apparate zeigten den Durchgang eines permanenten Stromes an.

Die Galvanometer wichen stark ab, bald rechts, bald links. Von Null aus stiegen die Nadeln, je nach den Linien, rasch bis 10° und 20° , blieben daselbst eine mehr oder weniger lange und sehr veränderliche Zeit stehen, überschritten diesen Punkt und erreichten ziemlich plötzlich 30° und 50° ; dann sanken sie wieder herab und nachdem sie durch den Nullpunkt gegangen, verhielten sie sich auf der anderen Seite ebenso.

Die Wirkung war anhaltender und kräftiger auf den Linien des Centrums, von Bordeaux, von Marseille, und des Nordens, als auf denen des Ostens und des Westens. So konnte man während der Nacht einige unleserliche Worte von Strasburg erhalten und namentlich eine Anfrage, welche Dijon in Paris zu machen bat, da es selber auf der directen Linie nichts erhalten konnte. Die Linien von Paris und den Bahnhöfen wurden gegen 2 Uhr Morgens nur sehr schwach influencirt.

Bei Beginn des Tagesdienstes, um 7^h Morgens, konnte man nach allen Seiten bis zu 30 oder 40 Lieues leidlich telegraphiren. Fast eine Stunden später, zwischen 9^h und 11^h, war es möglich weiter zu gehen; allein fast während des ganzen Tages traten von Zeit zu Zeit Unterbrechungen ein, während welcher die Galvanometer dieselben Anzeigen wie in der Nacht gaben; indefs waren die Ruhestände auf Null lang und man konnte den größten Theil der Zeit arbeiten.

Die Stärke der Effecte hing nicht bloß von der Orientirung der Linie ab; sie war auch sehr verschieden nach Länge des Leiters, mit dem man zu thun hatte.

Erst gegen 5^h Abends verschwand der störende Einfluss nach allen Richtungen.

Schon am Tage vorher waren die Telegraphirungen mit London, Brüssel, Marseille, Toulouse und Bordeaux in gleicher Weise gestört, aber seltener und schwächer.

Nachschrift, 2. Sept., 8^h Morgens. Dieselben Erscheinungen zeigen sich seit 4^h Morgens; sie sind zu dieser Stunde noch sehr intensiv.

Paris, den 5. September 1859.

In meinem Briefe vom 1^{ten} dieses, den ich die Ehre hatte Ihnen am Morgen des 2^{ten} zu übersenden, fügte ich hinzu, daß die Erscheinungen, welche das Nordlicht vom 29. Aug. begleitet hatten, sich seit einigen Stunden in beträchtlicher Stärke wiederholten. Heute will ich Ihnen über diese zweite Reihe von Effecten Bericht erstatten.

Am Nachmittage des 1^{ten} hatten wir beim Telegraphiren einige Schwierigkeiten, ähnliche wie die am 26. Aug. bei Tage. Am 2^{ten} um 4^h 50' Morgens wurden die Läutewerke erschüttert, erst die von Bordeaux, Toulouse, Marseille, London und Brüssel, und darauf, nach einigen Minuten, die von Basel, Strasburg, Havre und Brest.

Wie am 29^{ten} zeigten die Galvanometer Ströme an, die in Richtung und Stärke schwankten, bald plötzlich, bald langsam, und die in einem Moment verschwanden, um in gleichem oder entgegengesetztem Sinn wieder zu erscheinen.

Die Thatsache, dass die Linien desto stärker ergriffen wurden, desto länger sie sind, zeigte sich auch dies Mal und auf die einleuchtendste Weise. Durch die Omnibus-Drähte meldete man einem benachbarten Bureau einen directen Draht auszuschalten (*couper*) und sich desselben zu bedienen, und meistens wurde die durch den langen Leiter unmögliche Communication mittelst dieses selben verkürzten Leiters ausführbar.

Die am stärkst ergriffenen Linien waren die von Bordeaux, Toulouse und Marseille. Gegen 7^h Morgens hatte man lebhafte Funken an den Blitzableitern der beiden ersten. Die Strasburger Linie, verglichen mit Linien von gleicher Länge, schien die geringsten Angriffe zu erleiden; denn mit ihr konnte man am häufigsten arbeiten.

Es gab zwei wohl charakterisirte Maximum - Effecte: 7^h Morgens und 12^h 30', sie schienen zu gleicher Zeit auf allen Linien ohne Ausnahme stattzufinden.

Von 3^h bis 3^h 30' nahmen die Telegraphirungen, in allen Richtungen, wiederum ihren gewöhnlichen Gang. Allein am Abend, in der Nacht und am anderen Morgen, war die Arbeit ab und zu zeitweise schwierig.

Bei einigen Vorkehrungen und wenn man den Beamten die erforderlichen Unterweisungen gegeben hätte, würde man wahrscheinlich genauere und vollständigere Resultate erhalten haben; allein wir wurden unversehens überfallen. Es ist das erste Mal, dass solche Effecte in so bedeutendem Maafse nachgewiesen worden sind.

Erscheinungen auf preussischen Telegraphenlinien.

Hr. Major Chauvin, Director der preussischen Telegraphen, hat mit großer Bereitwilligkeit gestattet, Folgendes einem Berichte zu entnehmen, der in der Zeitschrift des Telegraphen-Vereins erscheinen wird. — Die störenden elektrischen Ströme in den Leitungen zeigten sich durch ein rasch aufeinander folgendes Anziehen und Loslassen der Anker an den Elektromagneten und durch starke Ab-

lenkungen nach beiden Seiten an den (verticalen) Galvanometern. Die Nadeln schlugen je nach ihrer Empfindlichkeit 30 bis 70 Grad nach einer Seite heftig aus, gingen dann langsam auf Null und eben so langsam nach der andern Seite. Während dieser Zeit blieben die Anker der Relais fest angezogen, was nicht durch Höherstellung der Contacte und vollständiges Anspannen der Federn verhindert werden konnte. Auf den zu den Eisenbahnen gehörenden Leitungen wurden die Läutwerke auf den Wärterbuden in Thätigkeit gesetzt.

Die Störungen traten auf den von Berlin nach Westen laufenden Linien am 29^{sten} August zwischen 1 und 2 Uhr Morgens ein, wo jede Verbindung mit den Stationen aufhörte. Schon früher waren Meldungen von Störungen von den östlichen Stationen Königsberg, Kowno, Riga, Petersburg eingegangen. Dagegen war am Tage des 29^{sten} die Correspondenz auf den westlichen Linien ungehindert, während sie auf den östlichen zeitweise gestört wurde.

Am 2^{ten} September, wo um 7 Uhr Morgens fast alle Linien benutzt wurden, kamen die Störungen in allen Richtungen vor und hinderten die Correspondenz während 5 bis 40 Minuten. Sie wurden auf folgenden Stationen zuerst bemerkt: 5^h Königsberg, 5^h 55' Stettin, 6^h 45' Coblenz und Köln, 6^h 50' Berlin, 7^h Kowno und Riga. Gegen 9^h waren die Störungen am stärksten und nahmen bis 9^h 45' ab, wo mit den meisten Stationen wieder correspondirt werden konnte. Um 9^h 24' war von Stettin, um 10^h von Köln aus auf allen Leitungen Verständigung möglich. In Königsberg hingegen dauerte die Störung fort und in Berlin nahm sie bis 1^h so zu, dass auf den westlichen jede Mittheilung eingestellt wurde. Anzeigen von Störung trafen im Laufe des Tages ein von Hamburg, Breslau, Brüssel, Paris, Amsterdam; von letzterem Orte die Meldung, dass auch die submarine Leitung nach England von der Störung betroffen worden.

Beobachtungen auf Würtemberger Telegraphenlinien.

(Aus d. Staats-Anzeiger für Würtemberg vom 1. Sept. 1859; vom Redakteur Hrn. Prof. Seyffer mitgetheilt¹⁾).

In der Nacht vom 28. bis 29. Aug. wurde von 11 Uhr 15 Minuten an bis gegen 12 Uhr Vormittags an allen von Stuttgart ausgehenden Telegraphenlinien ein zeitweises Anziehen der Anker sämmtlicher Apparate auf 20 bis 40 Minuten Dauer bemerkt, das gewöhnlich bei der Heilbronner Linie begann, nach etwa 5' an die Ulmer Lokallinie und gleich darauf an die directe Ulmer oder Carlsruher Linie und zuletzt an die Tübinger Linie kam. Dieses Anziehen wiederholte sich alle 5 bis 10' und gegen Morgen alle 2 bis 3'. Von 5 Uhr an erhielt man von verschiedenen Zwischenstationen die Antwort auf Glockenzeichen, jedoch keine verständliche auf Anfragen, da die Anziehung noch fortduerte. Während dieser Zeit wurden merkwürdige Abweichungen des Galvanometers bemerkt; die Nadeln wechselten in einer Minute 5 bis 6 Mal ihre Stellung bis 40° westlich. Während auf der Ulmer Linie östliche Abweichung war, zeigte sich auf der Bruchsaler Linie westliche Abweichung. Die Ursache dieser Erscheinung findet sich in einem sehr weit ausgedehnten starken *Nordlicht*, das in dieser Nacht von 9 Uhr an bis gegen Morgen allenthalben bemerkt wurde.

Schließlich noch die Bemerkung, dass das erwähnte Nordlicht nicht allein in Deutschland und Frankreich beobachtet wurde, sondern auch in Italien, wo bekanntlich dieses Phänomen nur selten sichtbar wird. Hr. Secchi sah es zu Rom am 29. Aug. 2^h nach Mitternacht und schildert es als sehr prachtvoll, indem der Himmel mit einem rothen Schleier überzogen war, den sehr helle Lichtsäulen durch-

1) Aus derselben Quelle wurde uns schon 1857 ein ähnlicher Fall von elektromagnetischen Einfluss des Nordlichts mitgetheilt, siehe diese Ann. Bd. 102, S. 643. Früher noch, und vielleicht zuerst, nämlich am 17. Nov. 1848 ist dieser Einfluss von Hrn. Highton, Telegraphen-Ingenieur der *London and North-Western Railway* wahrgenommen worden (*Compt. rend. T. XXVIII*, p. 46); auch hat man ihn 1853 in England am Baine'schen Schreibe-Telegraphen beobachtet (*Cosmos, T. III*, p. 119.)

furchten. Auch nahm er eine starke Störung an den magnetischen Instrumenten gewahr. Die Declination variierte um $34'$, die Inclination um $42'$ und die Intensität so stark, dass die Instrumente zu ihren Scalen heraustraten, wornach die Schwankung bei der horizontalen Kraft nicht geringer als 0,0135 und bei der verticalen nicht geringer als 0,0075 seyn konnte. Die magnetische Störung hielt auch am folgenden Morgen in merkwürdige Stärke an. (*Compt. rend.* T. 49, p. 347).

An denselben Tagen sind übrigens an verschiedenen Orten auch heftige Gewitter und Stürme beobachtet worden (Fournet, a. a. O. p. 397).

XII. Notiz über elektrische Diaphragma-Apparate; von G. Quincke.

Im 107. Bande dieser Annalen S. 40 habe ich ein Verfahren beschrieben, um an einem Multiplicator von wenigen Windungen die elektrischen Ströme sichtbar zu machen, welche entstehen, wenn Wasser durch poröse Körper strömt. Es wurde dort ein Cylinder aus gebranntem Thon als poröser Körper angewandt. Ich habe jedoch jetzt gefunden, dass, wenn man Schwefelblumen als poröses Diaphragma anwendet; die elektromotorische Kraft unter sonst gleichen Umständen eine ungleich grössere ist, und dass sich diese Substanz deshalb besser als gebrannter Thon zur Construction eines Diaphragma - Apparates eignet, so dass es gar keine Schwierigkeiten mehr hat schon bei geringen Druckkräften die elektrischen Ströme nachzuweisen. Indem ich mir die Veröffentlichung der specielleren Messungen vorbehalte, bemerke ich nur noch, dass ich bei diesen elektrischen Strömen auch freie Elektricität und chemische Zersetzung haben mit Sicherheit nachweisen können.

Berlin, den 2. September 1849.

XIII. Einige Methoden, die akustischen Schwebungen oder Stöße für das Auge sichtbar zu machen; vom Dr. F. Melde in Marburg.

Vor einiger Zeit erhielt mich durch Hrn. Prof. Marbach in Breslau die zufällige Mittheilung, dass man mittelst zweier Zungenpfeifen, welche recht tiefe Töne geben, und *durchschlagende* Zungen besitzen, im Stande sey, die akustischen Schwebungen oder Stöße für das Auge sichtbar zu machen. Bringt man nämlich, nach der Angabe des Hrn. Prof. Marbach, zwei solche Pfeifen, die etwa 1 Elle weit von einander entfernt sind, gleichzeitig zum Tönen, so sieht man sehr deutlich, wie die Zungen neben den gewöhnlichen Schwingungen, welche sichtbar sind, wenn jede Pfeife einzeln angeblasen wird, noch sehr gewaltige Bewegungen machen im Takte der Stöße¹⁾.

Da mir im Augenblicke zwei passende Pfeifen der Art nicht zu Gebote standen, so versuchte ich einen anderen Weg einzuschlagen, indem ich zur Hervorbringung der Stöße zwei *Labialpfeifen* benutzte. Zu dem Ende richtete ich zwei ursprünglich offene und ungefähr gleichen Ton gebende Labialpfeifen so ein, dass mittelst verschiebbarer Stempel die Höhe des Tons in beiden modifizirt werden konnte, wenigstens innerhalb der Gränzen einer Octave. Somit hatte ich ein Mittel, um Stöse in jeder Tonlage zwischen diesen Gränzen hervorzubringen.

Als zweites Hülfsmittel verfertigte ich mir zwei Pappröhren von der Länge der erwähnten Pfeifen, und von denen die eine mit einiger Reibung über der anderen hin und her geschoben werden konnte, so dass man, beim vollständigen Ausziehen, eine Röhre von doppelter Länge erhielt

1) Derselbe Versuch wurde mir und anderen Physikern vor länger als einem Jahr vom biesigen Orgelbauer Lange gezeigt. Es hatten dabei die Zungenpfeifen eine elastische Wand. P.

als eine allein besaß. Der Durchmesser der Röhren betrug ungefähr $1\frac{1}{2}$ Zoll.

Weiterhin wurde eine dieser Pappröhren am einen Ende mit einer feinen und wohl angespannten Membran vom sogenannten Seidenpapier überzogen, die man mittelst Gummlösung noch etwas steifer machen kann. Die nun so vorbereitete Röhre hält man etwa 1 bis $1\frac{1}{2}$ Fuſs von den Orgelpfeifen entfernt fest und streut auf die Membran oben Sand.

Ist dies geschehen, so bringt man eine der Pfeifen zum Tönen und modifiziert die Höhe des Tons so lange, bis der Sand anfängt, sich heftig zu bewegen. Nimmt man nun die zweite Pfeife so, dass sie mit der ersten Stöfse macht, so sieht man, wie beim gleichzeitigen Anblasen beider Pfeifen der Sand sich im Takte dieser Stöfse bewegt, und man erkennt leicht wie diese letzteren Bewegungen verschieden sind von denen, welche entstehen, wenn eine Pfeife allein tönt.

Bei dieser Art den Versuch anzustellen hat man bloß eine Pappröhre nöthig und muss den Ton der Pfeifen so lange modifizieren, bis der Sand die größt möglichen Schwingungen macht. Stekt man aber beide Pappröhren in einander, so kann man umgekehrt, wenn die Pfeifen in einer beliebigen Tonlage schon Stöfse machen, die eine Pappröhre so weit ausziehen bis der Sand die gewünschten Bewegungen macht.

Um jedoch einen dem Versuche mit Zungenpfeifen mehr ähnlichen anzustellen, kann man auf sehr einfache Art folgendermaßen verfahren.

Man klebe nämlich an die obere Lippe einer der oben erwähnten Labialpfeifen einen etwa 1 Zoll breiten Streifen Seidenpapier, dessen unteres Ende über die Mundöffnung frei hinausragt und etwas nach vorn gebogen ist. Dieser Papierstreifen, den man unten auch wohl noch in eine Spitze zuschneiden kann, geräth nun, sobald die Pfeife angeblasen wird, in deutlich sichtbare Schwingungen. Lässt man nun neben der ersten Pfeife die zweite gleichzeitig mittönen, und machen beide Pfeifen Stöfse, so erkennt das Auge sehr

deutlich an dem Papierstreifen die taktmässigen Bewegungen, welche die Stöfse hervorrufen, im Gegensatz zu denen, welche entstehen, wenn die erste Pfeife allein tönte.

XIV. Zur Theorie der Sinusbusssole;
von Dr. W. Matzka,

Prof. der Mathematik an d. Univ. zu Prag.

»Man denke sich an einer *Sinusbusssole*, noch allgemeiner als an Gaugain's Tangentenbussole, eine Vorrichtung der gestalt angebracht, dass man den mitten inne zwischen ihren beiden Polen liegenden Drehpunkt der um eine *lothrechte Axe*, *wagrecht* schwebend, sich drehenden Magnetnadel *wo immer* in eine, gegen den metallenen Stromreif *unverrückbare*, Stelle bringen könne. Ferner mache man die geschlossene Linie dieses Stromringes *eben*, stelle ihre Ebene *lothrecht* auf, richte sie um eine *lothrechte Axe* drehbar ein, und drehe bei den Beobachtungen selbst diese Strom-Ebene so weit, bis die Magnetnadel mit derselben jedesmal entweder gleichlaufend oder einen gewissen von vornhinein festgestellten Winkel, z. B. 10, 20, 30, 45, 60 Grad bilde; lese endlich den Ablenkungswinkel der Nadel vom magnetischen Meridian an dem unter ihr liegenden Bussolenkreise ab. Dann ist die gesuchte Stärke des galvanischen Stromes *jedenfalls zum Sinus dieses Ablenkungswinkels genau proportionirt*, es mag 1) der Stromring *was immer für eine* (ebene) geschlossene Linie *bilden*, 2) der Drehpunkt der Nadel *wo immer*, jedoch mit der Ebene und Linie des Stromes dermassen *unverrückbar* verbunden, angebracht seyn, dass er um die scheitelrechte Drehungsaxe der Strom-Ebene einen wagrechten Kreis durchlaufen und 3) die Nadel am Schlusse ihrer Ablenkung *was immer für einen bestimmten Winkel*

mit der Strom-Ebene oder mit dem zu ihr gleichlaufenden Durchmesser des graduirten Bussolenkreises machen.“

Eine vollständige Entwicklung dieser Sätze gedenke ich nächstens in Grunert's Archiv zu geben.

XV. Ueber die Constitution des Triphyllins von Bodenmais; von G. C. Wittstein.

In dieser Zeitschrift, Bd. 107, S. 436, wies F. Oesten vor Kurzem nach, dass der Triphyllin von Bodenmais weder nach der Formel 4RO+PO_5 (Baer), noch $(3\text{RO+PO}_5) + (4\text{RO+PO}_5)$ (Rammelsberg), sondern, wie schon Fuchs gefunden, nach 3RO+PO_5 zusammengesetzt ist.

Es ist dem Verf. aber entgangen, dass ich ganz denselben Nachweis schon vor 8 Jahren geliefert habe. Wenn ihm auch meine Vierteljahrsschrift für praktische Pharmacie, wo Bd. I, S. 506 die betreffende Originalabhandlung nachzulesen, fern liegen sollte, so hätte doch beim Nachschlagen der Literatur wenigstens der Liebig-Kopp'sche Jahresbericht für Chemie etc. nicht übersehen werden dürfen, welcher in dem Referate für 1852, S. 889 einen kurzen Auszug meiner Arbeit aufgenommen hat.

Zugleich machte ich damals darauf aufmerksam, dass der Triphyllin einen kleinen Anteil des Eisens als *Oxyd* enthält, wovon meine Vorgänger nichts erwähnt hatten, und der auch von Oesten übersehen worden ist.

XVI. *Nachträgliches über die Feuerkugel
vom 4. August 1858.*

Unter den über dieses Meteor gemachten Beobachtungen, welche in den Ann. Bd. 104, S. 655 zusammengestellt sind, röhrt eine (in verstümmelter Form von der Vossischen Zeitung aufgenommen) von mir her. Ich würde nicht darauf zurückkommen, wenn nicht alle Nachrichten eine nachfolgende akustische Erscheinung entweder nicht erwähnten oder gerade zu in Abrede stellten. So natürlich ein nachfolgendes akustisches Phänomen einer explosiven Lichterscheinung an und für sich ist, so natürlich erwartete ich dieselbe und bereitete die gleichzeitigen Zeugen darauf vor und bat um Stille. Etwa 3 Minuten nach der Explosion (genauer vermag ich die Zeit nicht anzugeben, weil ich Sekunden nicht sehen konnte), nachdem wir es fast schon aufgegeben hatten etwas zu hören, vernahmen wir (11 Personen) einen fernen dumpfen Donner. Es war aber der Ort der Beobachtung so sehr günstig, daß eine Täuschung nicht vorliegen konnte. Der Himmel wolkenleer, ein wirklicher Donner nicht gut zu erwarten; Kanonendonner (von Spandau als zunächst liegend) in der Richtung nach Norden hin nicht zu erwarten. Der See Liepnitz, beim Vorwerke Uetzdorf, gehört zur Gräfl. Redern'schen Lanker Forst Revier, ist über 500 Morgen groß und liegt ringsum meilenweit von Wald umschlossen; es herrscht also dort zu so spät abendlicher Weile (10 Uhr) die tiefste Stille. In solcher Naturumgebung waren natürlich die Lichteffecte des Meteors sehr prächtig und erregten bei allen Augenzeugen die größte Ueberraschung. Lanke ist nur 4 Meilen von hier nordwestlich, von Bernau noch eine gute Meile nördlich.

Berlin, 28. Sept. 1859.

Dr. C. Strahl.